

**Zur Kenntnis des optisch aktiven
Isocamphanyl - isothiocyاناتes und
des tert.-Butylcyanamids**

Hans Heinrich von Düsel

Zur Kenntnis des optisch aktiven Isocamphanyl-isothiocyanates
und des tert.-Butylcyanamids

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Hans Heinrich von DÜSEL

aus

München

April 1958



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. E. SCHMIDT
2. Prof. Dr. R. HUISGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 21. MAI 1950

Die vorliegende Abhandlung wurde im Chemischen Laboratorium der Universität München auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Erich Schmidt

in der Zeit von Mai 1955 bis Oktober 1957 ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem hochverehrten Lehrer für das immer entgegengebrachte Interesse und die stets gewährte liebenswürdige Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen bin ich für das gezeigte Interesse an meinem Studiengang und die Förderung meiner Ausbildung ebenfalls sehr dankbar.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555216_0099

Inhalt

Seite

Einleitung	1
------------------	---

Theoretischer Teil

I. Isocamphanyl-isothiocyanat	3
a) Darstellung	3
b) Konstitution	5
c) Eigenschaften	6
II. Isocamphanyl-carbodiimide	8
III. Isocamphanyl-isoharnstoffäther	10
IV. Isocamphanylamin	11
V. tert.-Butylcyanamid	12

Experimenteller Teil:

I. Isothiocyanate	15
1) Isocamphanyl-isothiocyanat	15
a) Aus Isocamphanyl-rhodanid mittels AlCl_3	15
b) Aus Isocamphanyl-rhodanid mittels ZnCl_2	16
2) Hydroaromatisches Isothiocyanat unbekannter Struktur	17
3) 2-Methyl-pentanon(4)-isothiocyanat(2)	17
a) Mesityloxydhydrobromid	17
b) Isothiocyanat	18
4) 1-p-Menthen-isothiocyanat(8)	18
a) 8-Chlor-1-p-menthen	18
b) Isothiocyanat	19
II. Carbodiimide	19
1) N,N'-Cyclohexyl-isocamphanyl-carbodiimid	19
a) N,N'-Cyclohexyl-isocamphanyl-thioharnstoff	19
b) Carbodiimid	20
2) N,N'-Dimethylaminopropyl-isocamphanyl-carbodiimid	20

a) N,N'-Dimethylaminopropyl-isocamphanyl-carbodiimid-metho-p-toluolsulfonat	21
3) N,N'-5-Diäthylaminopentyl(2)-isocamphanyl-carbodiimid.	21
4) N,N'-Diäthylaminoäthyl-isocamphanyl-carbodiimid	22
a) N,N'-Diäthylaminoäthyl-isocamphanyl-carbodiimid-metho-p-toluolsulfonat	22
5) N,N'-Isopropyl-isocamphanyl-carbodiimid	23
a) N,N'-Isopropyl-isocamphanyl-harnstoff	23
6) N,N'-n-Butyl-isocamphanyl-carbodiimid	24
a) N,N'-n-Butyl-isocamphanyl-harnstoff	24
7) N,N'-i-Butyl-isocamphanyl-carbodiimid	25
a) N,N'-i-Butyl-isocamphanyl-harnstoff	25
8) N,N'-Methoxypropyl-isocamphanyl-carbodiimid.	26
9) N,N'-Butoxypropyl-isocamphanyl-carbodiimid	26
10) Cyclohexylcarbodiimid des unbekannten Senföls 2	26
a) Cyclohexylthioharnstoff	27
b) Carbodiimid	27
11) n-Butylcarbodiimid des unbekannten Senföls 2.	27
a) n-Butylharnstoff	28
12) N,N'-1-p-Menthen(8)-cyclohexyl-carbodiimid	28
a) N,N'-1-p-Menthen(8)-cyclohexyl-thioharnstoff.	28
b) Carbodiimid	29
c) N,N'-1-p-Menthen(8)-cyclohexyl-harnstoff	29
III. Isoharnstoffäther	30
1) O-Methyl-N-isopropyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff	30
2) O-Methyl-N-n-butyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff	30
3) O-Methyl-N-i-butyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff	31
4) O-Methyl-N-cyclohexyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff	31

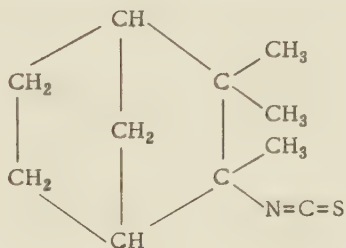
	Seite
5) O-Methyl-N-diäthylaminoäthyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff	32
6) O-Methyl-N-dimethylaminopropyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff	32
7) O-Methyl-N-diäthylaminopentyl(2)-N'-isocamphanyl-isoharnstoff	33
8) O-Methylisoharnstoff des Cyclohexylcarbodiimids 10 b	33
IV. Isocamphanylamin	34
1) Bildung des Amins aus Isocamphanylsenföf und Glykolchlorhydrin	34
a) Isocamphanyl-cyclohexyl-thioharnstoff	34
b) Isocamphanylaminchlorhydrat	35
2) Bildung des Amins aus Isocamphanylsenföf, Glykol und Natriumglykolat	35
3) N-Isocamphanyl-thiocarbaminsäuremethylester	35
V. tert.-Butylcyanamid	36
1) tert.-Butylcyanamid	36
a) tert.-Butylthioharnstoff	36
b) Cyanamid	36
2) O-Methyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff	37
3) O-Äthyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff	38
a) O-Äthyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff-oxalat	38
4) O-Isopropyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff	39
a) O-Isopropyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff-oxalat	39
5) O-Cyclohexyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff	39
a) O-Cyclohexyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff-oxalat	40
6) Tri-tert.-butyl-melamin	40
7) tert.-Butylharnstoff	41
8) Di-n-butoxymethyl-cyanamid	41
Literaturverzeichnis	43

Einleitung

I.

Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der Darstellung leicht zugänglicher Carbodiimide mit einem hydrophobierenden, hydroaromatischen Rest. Die hierfür notwendige Voraussetzung ist die wohlfeile Bereitung von substituierten Thioharnstoffen und für diese die Darstellung von Isothiocyanaten.

Nach E. SCHMIDT, W. STRIEWSKY u. F. HITZLER (Lit. 1) sind von den aliphatisch substituierten Carbodiimiden nur solche von bemerkenswerter Beständigkeit, die entweder zwei sekundäre oder mindestens einen tertiären Alkylrest tragen. Im Gegensatz zu allen anderen Vertretern dieser Körperklasse bleiben diese bei jahrelangem Lagern völlig unverändert und lassen sich nach der angegebenen Zeit rein und ohne Rückstand destillieren. Selbst ein so starker Polymerisationsbeschleuniger wie metallisches Natrium wirkt nur sehr langsam auf sie ein. Auf Grund dieser Erwägungen wurde das Isocamphanyl-isothiocyanat und die durch den tertiären Rest stabilisierten, zugehörigen Carbodiimide bereitet.



Die meisten Methoden zur Darstellung von Isothiocyanaten setzen die zugehörigen, primären Amine voraus. Diese sind bisweilen schwer oder nicht erhältlich. Daher ist die andersartige Darstellung von Isothiocyanaten durch Isomerisierung der zugehörigen Thiocyanate bedeutsam, welche durch Umsetzung leicht zugänglicher Halogenwasserstoffester tertiärer Alkohole, z.B. Isocamphanylchlorid, mit Rhodaniden erhalten werden.

II.

Frühere Veröffentlichungen (Lit. 2, 3) beschäftigen sich mit der Animalisierung von Cellulose und Cellulosederivaten mit Cyanamiden. Daher befasst sich der zweite Teil dieser Abhandlung mit der rationellen Darstellung des tert.-Butylcyanamids und dessen Reaktionen mit Alkoholen.

Theoretischer Teil

I. Isocamphanyl-isothiocyanat

a) Darstellung

Auf der Suche nach leicht zugänglichen Isothiocyanaten, geeignet als Ausgangsmaterial für die Darstellung unsymmetrisch disubstituierter Carbodiimide, fanden E. SCHMIDT, W. STRIEWSKY, M. SEEFELDER u. F. HITZLER (Lit. 4) 1950 das tert.-Butylsenfö. Hierbei zeigte es sich, dass das tertiäre Chloratom des tert.-Butylchlorids, das als Ausgangsmaterial diente, sich leicht, schon durch Schütteln mit feuchtem Ammoniumrhodanid bei Raumtemperatur, durch die Rhodanid- bzw. Isothiocyanatgruppe ersetzen lässt. Um reines Senfö zu erhalten, war es notwendig, das Rhodanid quantitativ in Senfö umzulagern, eine Reaktion, die normalerweise nur mit Schwierigkeiten und nicht hinreichend zu erzielen ist (Lit. 5). Auch hierbei erwies sich die Beweglichkeit negativer Gruppen an einem tertiären C-Atom als günstig, da diese Umlagerung mit allen üblichen Umlagerungskatalysatoren, wie konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Zinkchlorid, Cadmiumjodid usw. möglich ist und rasch und quantitativ verläuft. Hierbei hatte sich das Zinkchlorid am besten bewährt. Auf die gleiche Art und Weise stellten 1954 E. SCHMIDT u. W. FISCHER (Lit. 6) tert.-Oktyl-, tert.-Dodecyl- und Diisohexylsenfö dar.

Es lag nun nahe zu versuchen, ob die eben beschriebene Methode auch für einen hydroaromatischen Stoff wie Camphen bzw. Isocamphanylchlorid anwendbar ist und so die Möglichkeit gegeben ist, ausgehend vom technisch leicht zugänglichen Camphen in der Reihe der Isocamphanylkörper neue funktionelle Gruppen einzuführen. Das Isothiocyanat ist nicht nur von Bedeutung für die Darstellung hochsiedender und sehr stabiler Carbodiimide, sondern auch für Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung könnte es von Interesse sein. Die fungizide und insektizide Wirksamkeit aliphatischer Isothiocyanate ist mehrfach festgestellt worden (Lit. 7). Die hier angestrebten Produkte vereinigen neben billiger und einfacher Darstellung geringe Flüchtigkeit.

Schon frühzeitig bemühte man sich, Isothiocyanate bicyclischer Terpene darzustellen. Beispielsweise erhielten H. GOLDSCHMIDT u. L. SCHULHOF (Lit. 8) nach dem Hofmannschen Verfahren durch Destillation des camphyldithiocarbaminsauren Camphylamins mit Quecksilberchlorid in einer kleinen, zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge das Camphylisothiocyanat. Der aus diesem Senfö und Anilin gebildete Thioharnstoff erwies sich identisch mit dem aus Phenylsenfö und Camphylamin dargestellten. J. v. BRAUN u. K. RUMPF (Lit. 9) erhielten nach ihrem Verfahren aus Dithiuramsalzen des Camphylamins mittels Jod das flüssige Camphylsenfö, welches bei 160° 25 mm siedet. Jedoch können

nach der Theorie die Ausbeuten an Isothiocyanat nach dem J. v. BRAUNschen Verfahren nicht mehr als 50% (in der Praxis höchstens 40%), bezogen auf die Menge des eingesetzten Amins, betragen. Sie konnten ebenfalls den Camphylphenylthioharnstoff kristallisiert isolieren, während der Dicumylthioharnstoff nicht in fester Form gewonnen werden konnte. J. v. BRAUN hoffte, dass man auf diesem Wege zu bis jetzt noch unbekannten hydroaromatischen Carbodiimiden und Guanidinen gelangen wird. Versuche in dieser Richtung wollte er in Angriff nehmen; es fanden sich jedoch keine weiteren Veröffentlichungen über dieses Thema. Bei beiden Darstellungen nach GOLDSCHMIDT u. v. BRAUN wurde das Camphylamin aus Campheroxim durch Reduktion erhalten, so dass es sich bei diesen Produkten um Bornyl- bzw. Isobornyl-derivate handelt.

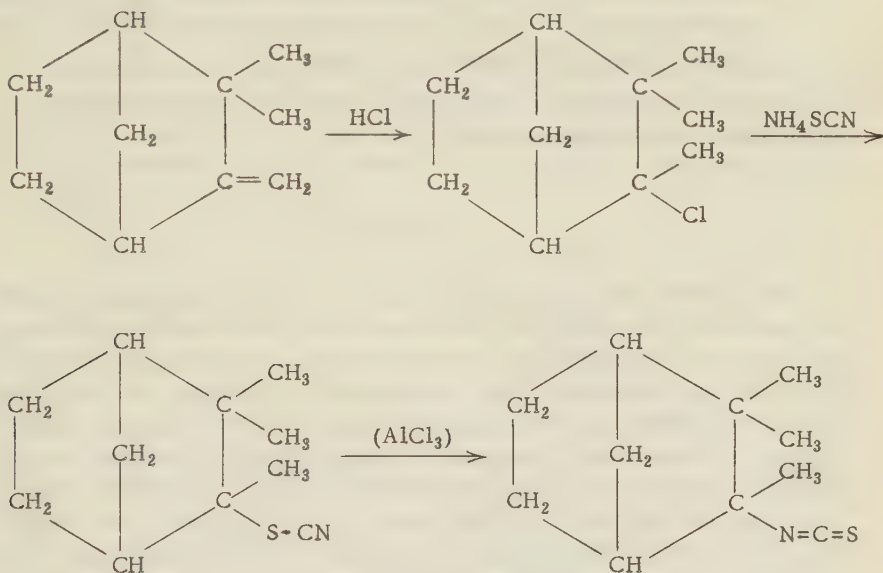
Für die hier vorliegenden Versuche wurde technisches Camphen vom Schmelzpunkt 46.8° und spezifischer Drehung $[\alpha]_D = 4.75^{\circ}$ verwendet. Dieses addiert in ätherischer Lösung, entsprechend der Regel von Markownikoff, innerhalb von 12 Stunden nahezu quantitativ Chlorwasserstoff zum Isocamphanylchlorid (Lit. 10).

Die Umsetzung des mit viel Methylenchlorid verdünnten Isocamphanylchlorids zum Isocamphanylrhodanid erfolgt durch 120stündiges Schütteln mit festem Ammoniumrhodanid, angefeuchtet mit wenig Wasser, und etwas Zinkchlorid. Das Zinkchlorid erleichtert die Umsetzung und die nachfolgende Dekantation des in Methylenchlorid gelösten Senföls.

Im Gegensatz zu den tertiären aliphatischen Rhodaniden war die Umlagerung des Isocamphanylrhodanids in das Senföl von wesentlichen Schwierigkeiten begleitet. Die Umlagerung des tert.-Butylrhodanids geschieht durch Hinzugeben einer katalytischen Menge Zinkchlorids. Da Isocamphanylrhodanid im Gegensatz zu tert.-Butylrhodanid, das flüssig ist, eine feste Substanz darstellt, muss in einem Lösungsmittel gearbeitet werden. Es wurde nun versucht, in Methylenchlorid mit Zinkchlorid bei Zimmertemperatur und auf dem Wasserbad in Zeiträumen bis zu 5 Tagen umzulagern, ebenso in anderen Lösungsmitteln wie Petroläther, Benzol, Äther usw., was jedoch stets negativ ausfiel. Ohne Lösungsmittel in der Schmelze umzulagern (Fp. 71°), hatte erst bei einer Ölbadtemperatur von $200-220^{\circ}$ und einer Zeit von 2-3 Stunden teilweise Erfolg, wobei es allerdings ohne Zinkchlorid als Katalysator genauso ging, so dass es sich also um eine thermische Umlagerung handelt. Es wurde ein flüssiges Produkt in schlechter Ausbeute und unter starker Verharzung erhalten, wobei es sich um das Senföl eines bicyclischen Terpens handelt. Es scheint mit dem J. v. BRAUNschen Isothiocyanat (Lit. 9) identisch zu sein, dem dieser eine Isobornylstruktur zuschrieb. Jedoch decken sich die physikalischen Daten nicht mit den von L. S. LUSKIN (Lit. 11) für das Isobornylsenföl ermittelten.

Ein erster Erfolg zeigte sich, als das Rhodanid in Dimethylformamid mit Zinkchlorid bei 170° 6 Stunden behandelt wurde. Dabei wurde ein festes Senf-öl in Ausbeuten von 5-7% erhalten, das später als das gesuchte Isocamphanyl-isothiocyanat identifiziert wurde. Allerdings konnte die Ausbeute nicht wesentlich erhöht werden, so dass dieser Weg der Darstellung nicht sehr geeignet erschien.

Es lag nun nahe, durch andere Katalysatoren eine Umlagerung zu bewirken. Konzentrierte Schwefelsäure ging nicht, da sich Thiocarbamat bildet (Lit. 12). Mit Aluminiumchlorid in Methylenechlorid gelang es dann, eine quantitative Umlagerung zu erzielen. Die Gesamtreaktion sieht demnach wie folgt aus:



b) Konstitution

Die Postulierung obiger Formel als Isocamphanyl-isothiocyanat wird folgendermassen begründet:

- 1) Es konnte keine Identität obigen Produktes vom Fp. 84° mit dem v. BRAUNschen Camphylsenföl festgestellt werden.
- 2) Erfahrungsgemäss reagieren nur tertiäre Alkylhalogenide mit Ammonium-rhodanid.

- 3) Nach den bisherigen Erfahrungen lagern sich nur tertiäre Alkylrhodanide zu den entsprechenden Isothiocyanaten um. Diese Erfahrung wurde erneut durch die Darstellung der unten beschriebenen Isothiocyanate des Mesityloxyds und des p-Menthens bestätigt.
- 4) L. S. LUSKIN (Lit. 11) und Mitarbeiter erhielten Isocamphanyl-isothiocyanat durch Anlagerung von Isothiocyansäure an Camphen in 73proz. Schwefelsäure. Sie bewiesen die Konstitution folgendermassen: Durch Addition von Blausäure an Camphen nach RITTERs Vorschrift (Lit. 13) erhielten sie ein Formamid, welches durch alkalische Verseifung in das Amin übergeführt wurde. Das aus diesem Amin und Thiophosgen erhaltene Isothiocyanat erwies sich mit ihrem Produkt identisch. Das in vorliegender Dissertation beschriebene Isothiocyanat ergab mit dem LUSKINschen Produkt keine Schmelzpunktniedrigung.

Schlussfolgerung: Nach den Angaben von 1 bis 4 kann die Gültigkeit obiger Formel wohl als bewiesen gelten.

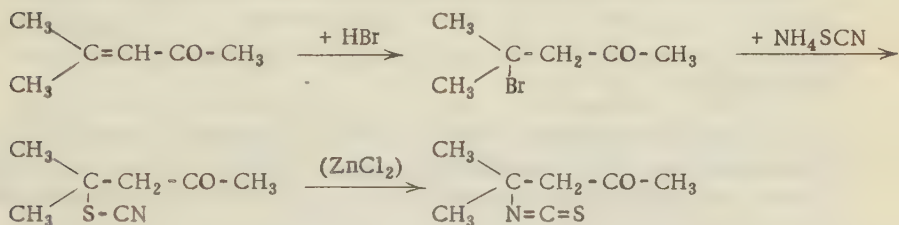
c) Eigenschaften

Bedingt durch den grossen Isocamphanylrest zeigt das IsocamphanylsenföI ein wesentlich reaktionsträgeres Verhalten als die aliphatischen Isothiocyanate. So ist z.B. die Verseifung zum Amin nur in schlechter Ausbeute gelungen. E. SCHMIDT und Mitarbeiter (Lit. 4) beobachteten schon beim tert.-ButylsenföI ähnliche Verhältnisse. Tert.-ButylsenföI konnte nicht mit Salzsäure verseift werden, da hierbei eine Abspaltung der Isothiocyanatgruppe eintrat; jedoch gelang die Verseifung mit 94proz. Ameisensäure. Auch diese Methode versagt beim IsocamphanylsenföI. Gar nicht gelang die Darstellung des Isocamphanyl-monothioharnstoffs aus SenföI und wässrigem Ammoniak unter Druck, eine Methode, die beim tert.-ButylsenföI noch quantitative Ausbeuten liefert.

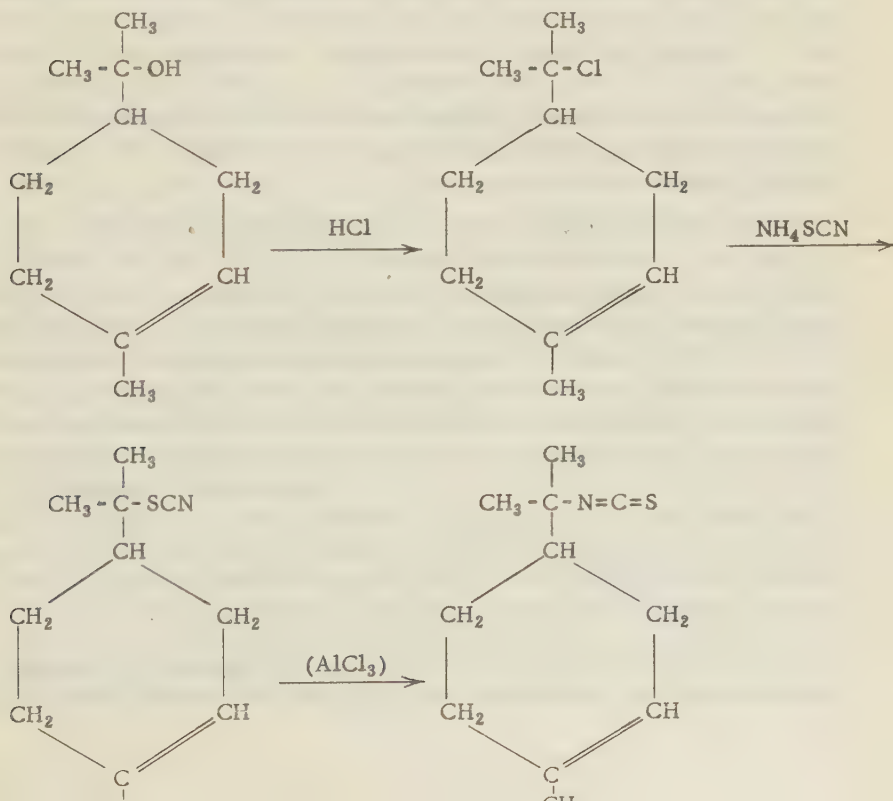
Die Reaktionsträgheit zeigt sich ebenfalls bei der Zugabe von primären, aliphatischen Aminen. Während IsopropylsenföI, CyclohexylsenföI usw. heftig und unter starker Wärmeentwicklung zum entsprechenden Thioharnstoff reagieren, geht die Umsetzung beim IsocamphanylsenföI nur langsam und unter schwacher Erwärmung vor sich. Auch die Kristallisationstendenz der Thioharnstoffe ist in den meisten Fällen gering. So gelang es, nur den N,N'-Isocamphanylcyclohexyl-thioharnstoff kristallisiert zu erhalten.

Dieselbe Reaktionsweise tertiärer Systeme zeigt sich auch bei Mesityloxyd. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Mesityloxyd erhielt man zunächst das Mesityloxyd-hydrobromid (Lit. 14), welches, mit Ammoniumrhodanid

geschüttelt, Mesityloxyd-rhodanid ergab, das sich mit Zinkchlorid quantitativ in das 2-Methyl-pentan(4)-isothiocyanat-(2) umlagerte. Phoron, Benzalacetone und Homologe wurden nicht bearbeitet; es ist jedoch zu vermuten, dass man analoge Verbindungen bekommt.



Analog verhält sich α -Terpineol. Durch Behandeln mit konz. Salzsäure (Lit. 15) erhält man zunächst das Dipenten-hydrochlorid, das sich mit Ammoniumrhodanid in Methylalkohol zum entsprechenden Rhodanid umsetzt. Mit Aluminiumchlorid als Katalysator erhält man das Senföl, dessen genaue Bezeichnung 1-p-Menthen-isothiocyanat-(8) lautet,



II. Isocamphanyl-carbodiimide

Von den festen oder in Lösung erhaltenen symmetrisch substituierten Thioharnstoffen ausgehend, gibt es eine Reihe rationeller Darstellungsweisen für Carbodiimide, die alle auf der Abspaltung von Schwefelwasserstoff mittels geeigneter Reagenzien beruhen, wobei dieser entweder als Sulfid gebunden oder zu Schwefel bzw. Schwefelsäure oxydiert wird. Die Ausbeuten sind jedoch höchst unbefriedigend.

Eine brauchbare Methode fanden E. SCHMIDT u. M. SEEFELDER (Lit. 16) in der Oxydation mittels Hypochlorit in stark alkalischem Medium. Die Carbodiimide erwiesen sich als alkalistabil und in guten Ausbeuten darstellbar. Diese Methode eignet sich vor allem zur Darstellung aliphatischer Carbodiimide, weniger jedoch zur Darstellung basischer Carbodiimide, die aber für die Animaisierung von Baumwolle von besonderem Interesse sind.

Mittels Natriumchlorit in soda-alkalischem Medium gelang es K. WAMSLER (Lit. 17), letztere in ausgezeichneter Ausbeute darzustellen. Natriumchlorit, das grosstechnisch zugänglich ist, dient zum Bleichen polymerer Kohlenhydrate z.B. Cellulose, Celluloseester, sowie von vollsynthetischen Fasern wie Orlon, Perlon, Nylon. Für diesen Zweck ist Natriumchlorit in wässriger Lösung nur bei $\text{pH} < 7$ wirksam. Die Wahl von Natriumchlorit als Oxydationsmittel in wässriger Lösung bei $\text{pH} > 7$ war bis dahin unbekannt. E. SCHMIDT u. E. KAMMERL (Lit. 18) verwendeten neuerdings Natriumchlorit zur Darstellung von Isothiocyanaten aus Dithiocarbamaten, also eine Umsetzung, bei der ebenfalls Schwefelwasserstoff oxydativ entfernt werden muss.

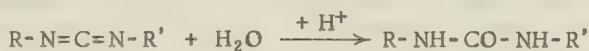
Bei der Reaktion zwischen den Thioharnstoffen und Natriumchlorit werden in der Annahme, dass aller Schwefelwasserstoff nur bis zur Stufe des Schwefels oxydiert wird, pro Mol Thioharnstoff $\frac{1}{2}$ Mol Natriumchlorit verbraucht. Die optimale Ausbeute wird jedoch erhalten, wenn ein Überschuss von ein Mol Chlorit verwendet wird. Der Verbrauch an Chlorit entspricht indes dem theoretischen. Wird die Reaktion im alkalischen Medium oder bei zu grossem Zusatz von Natriumcarbonat durchgeführt, so springt sie nicht an oder die Ausbeuten bleiben sehr niedrig. Bei zu geringem Natriumcarbonatzusatz wird die Reaktion zu heftig, das Reaktionsmedium wird sauer, aus dem Chlorit entsteht Chlordioxyd, das mit Thioharnstoff heftig reagiert und zu Explosionen führen kann. Durch Zusatz geringer Mengen von Kupfer(I)-chlorid bei einem molaren Verhältnis der eingesetzten Natriumchloritmenge zum zugesetzten Natriumcarbonat von 1 : 1 wird die Reaktion katalysiert und ein ruhiger Verlauf gewährleistet.

Die positive Wärmetönung der Reaktion bewirkt eine leichte Erwärmung des Reaktionsgemisches. Die Menge des als Katalysator zugesetzten Kupfer(I)-chlorids

beträgt 3-5% der eingesetzten Thioharnstoffmenge. Es wird im Lauf der Reaktion durch Oxydation zu Cu(II) verbraucht, das als blaues, basisches Kupfer(II)-carbonat ausfällt. Am Ende der Reaktion scheidet sich neben dem basischen Kupfersalz eine grössere Menge kristallinen Schwefels ab. Ein Teil des Schwefels bleibt jedoch in der Lösung des Carbodiimids und bei der Destillation im Rückstand.

Nicht unwichtig ist der von Mitarbeitern des hiesigen Laboratoriums beobachtete Befund, dass sich für die Reinigung von Carbodiimiden und Isothiocyanaten die Destillation über Kupferwolle ausgezeichnet bewährt. Bei den aliphatischen Isocamphanyl-carbodiimiden konnten nur durch mehrmalige Destillation über Kupferwolle farblose Produkte erhalten werden.

Bei der Darstellung der im experimentellen Teil beschriebenen Carbodiimide handelt es sich also um nichts wesentlich neues. Für die damalige Arbeitsgemeinschaft war es jedoch von Interesse, ob sich die Natriumchlorit-Methode auch bei einem reaktionsträgen System, wie es im Isocamphanylrest vorliegt, bewährt und somit allgemein anwendbar ist. Die so erhaltenen Carbodiimide zeigen im verstärkten Masse den Einfluss des tertiären Isocamphanylrestes. So ist z.B. das Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren und Ameisensäure typisch:



Die durch Säure katalysierte Wasseranlagerung erfolgt nur ganz langsam unter kaum merklicher Erwärmung, während im allgemeinen aliphatische und aromatische Carbodiimide sofort und unter stark positiver Wärmetönung zum Harnstoff reagieren; eine Reaktion, die sich nach F. ZETSCHE (Lit. 20) zum qualitativen Nachweis von Carbodiimiden eignet.

Ebenso bezeichnend ist das später beschriebene Verhalten gegenüber Alkoholen unter der katalytischen Wirkung von Kupfer(I)-chlorid. Während diese Reaktion bei aliphatischen Carbodiimiden bei Zimmertemperatur verläuft, ist bei den Isocamphanyl-carbodiimiden erst bei Temperaturerhöhung ein Erfolg zu verzeichnen. Interessant ist weiterhin, dass es nicht gelang, von Methoxypropyl- und Butoxypropyl-isocamphanyl-carbodiimid einen Harnstoff und Isoharnstoffäther zu erhalten.

N,N'-disubstituierte basische Carbodiimide vereinigen sich mit Jodmethyl (Lit. 1, 21) zu wasserlöslichen quartären Salzen. Gleichartige, ebenfalls in Wasser lösliche Verbindungen werden aus zuvor erwähnten Carbodiimiden (Lit. 22) und p-Toluolsulfosäure-methylester erhalten, die jedoch nur in vereinzelten Fällen kristallisieren.

Die theoretischen Werte der Molekularrefraktionen von verschiedenartig substituierten Alkyl-, sowie Cycloalkyl-carbodiimiden können aus Atomrefraktionen berechnet werden, wenn der Wert 10.62 für die Gruppe $N=C=N$ verwendet wird. Diese Grösse ist die Summe der Atomrefraktionen für $2 \cdot (C-N=C = 4.10) = 8.20$ (Lit. 23) und $C = 2.42$ (Lit. 24). Bei der Wahl des Wertes 10.62 für die Carbodiimidgruppe wird an den erwähnten Carbodiimiden eine gute Übereinstimmung von ber. M_D und gef. M_D beobachtet.

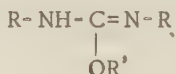
Erwähnt sei die bemerkenswerte Übereinstimmung des Wertes 10.62 mit dem Gruppenwert 10.64, welcher aus den gefundenen Molekularrefraktionen zahlreicher, zuvor erwähnter Carbodiimide, abzüglich der Atomrefraktionen ihrer zugehörigen Substituenten ermittelt wurde (Lit. 17).

III. Isocamphanyl-isoharnstoffäther

Die bekannten O-alkylierten N, N'-disubstituierten destillierbaren oder kristallisierenden Isoharnstoffe (Lit. 25) werden aus aromatischen Carbodiimiden und einwertigen primären Alkoholen gewöhnlich unter Verwendung der zugehörigen Natrium-alkoholate bereitet. Obwohl diese Katalysatoren oft zweckdienlich sind, ist die Beobachtung nicht unwichtig, dass auch kupferhaltige Verbindungen die Reaktion von Alkoholen mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Carbodiimiden bei gewöhnlicher Temperatur beschleunigen (Lit. 26). Mit Kupfer(I)-chlorid als Katalysator werden Isoharnstoffäther aus den erwähnten Carbodiimiden und aus einwertigen primären sowie sekundären Alkoholen in hinreichenden Ausbeuten, aus tertiären Alkoholen in weniger ergiebiger Menge erhalten. Die hier beschriebenen O-Methyl-isoharnstoffäther sind bisher unbekannte, starke, einsäurige Basen. Sie sind in verdünnter Salzsäure gut löslich und können aus einer solchen Lösung durch Zugabe von Lauge wieder unverändert abgeschieden werden.

Zur Darstellung ist zu vermerken, dass das Carbodiimid, durch die Trägheit des Isocamphanylrestes bedingt, erst in der Wärme mit Methanol reagiert, eine Beobachtung, die bereits J. KITTL (Lit. 19) bei der Umsetzung langkettiger Carbodiimide z.B. tert.-Butyl-dodecyl-carbodiimid mit Alkoholen machte.

Addukte von Alkoholen an Carbodiimide mit 2 gleichen Substituenten $R-N=C=N-R$ haben eine eindeutige Struktur:



Dagegen herrschen bei Isoharnstoffäthern, welche aus Alkohol und Carbodiimiden mit 2 verschiedenen Substituenten entstanden sind, Tautomerieverhältnisse, wie man sie auch bei Amidinen und Guanidinen (Lit. 27) kennt:



Von den dargestellten Isoharnstoffäthern wurden die Brechungsindizes und die Dichten bestimmt. Aus diesen Werten wurden die Molrefraktionen M_D ermittelt und mit den theoretisch berechneten Werten verglichen, wobei für den Stickstoff in $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ der Wert 3.776 eingesetzt wurde (Lit. 28).

Die meisten gefundenen Werte für die Molekularrefraktion M_D stimmen mit den theoretisch berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen (Lit. 24) überein. Ausnahmen sind:

- 1) O-Methyl-N-isocamphanyl-N'-cyclohexyl-isoharnstoff
- 2) O-Methylisoharnstoff des Cyclohexyl-carbodiimids 10b

Bei beiden dürften Verunreinigungen im eingesetzten Cyclohexylamin der Grund der Ungeneugigkeit sein (Lit. 29), die sich auch durch tagelanges Kochen des Cyclohexylamins über Kalium nicht entfernen liessen. Ähnliche Fehler wurden auch bei anderen Arbeiten mit Cyclohexylamin beobachtet. Ebenso konnte bei diesen Produkten nur schwierig eine genaue Analyse erhalten werden.

IV. Isocamphanylamin

Auf Grund der Analogie zwischen tert.-Butylsenföf und Isocamphanyl-isothiocyant sollte ebenso wie bei ersterem die Verseifung zum Amin ohne wesentliche Schwierigkeiten gelingen. Dies liess sich jedoch nicht feststellen, so dass ein geeignetes Darstellungsverfahren nicht gefunden wurde.

Wie schon erwähnt, lässt sich tert.-Butylsenföf nicht mit Salzsäure verseifen, da hierbei eine Abspaltung der Isothiocyantgruppe eintritt. Allerdings erhält man das Amin in guter Ausbeute bei Verseifung des Senföls mit 94proz. Ameisensäure. Da diese Methode bei Isocamphanyl-isothiocyant keinen Erfolg erzielte, mussten andere Wege beschritten werden.

Auf Grund einer kurzen Notiz (Lit. 30) sollte Äthylenchlorhydrin entschwefelnd auf Isothiocyantate wirken. Es wurde nun das Isocamphanyl-isothiocyant mit Äthylenchlorhydrin 120 Stunden auf etwa 170° erhitzt, wobei ein Bleiacetapapier schwärzendes Gas entwich und sich im Kolben etwas kristalline Verbindung abschied. Das Produkt, an der Wasserstrahlpumpe destilliert, zeigte

keine basischen Eigenschaften. Liess man es jedoch auf gepulvertes Ätzkali auf-tropfen, wobei starke Erwärmung eintrat, so wurde nach der Destillation bei Normaldruck ein stark basisches Destillat erhalten. Möglicherweise verläuft die Reaktion über die Bildung des Thiocarbaminsäureesters, der gewöhnlich bei der Behandlung von Senföl mit Alkohol und Alkoholat entsteht und durch Alkali gespalten wird.

Von dem Amin konnte ein Chlorhydrat und mit Cyclohexylsenföl ein Thio-harnstoff erhalten werden. Letzterer erwies sich mit dem aus Isocamphanylsenf-öl und Cyclohexylamin dargestellten identisch. Das Amin konnte jedoch auch durch mehrmalige Destillation nicht analysenrein erhalten werden.

Weiterhin wurde versucht, mit anderen Alkoholen Thiocarbaminsäureester darzustellen und daraus das Amin zu erhalten. Mit Methanol und Natriummethylat erhielt man den Isocamphanyl-thiocarbaminsäure-methylester in so geringer Aus-beute, dass sich eine rationelle Amindarstellung auf diese Art nicht lohnte. Hier-bei sieht man wieder das gegenüber tert.-Butylsenföl (Lit. 31) weitaus reaktions-trägere Verhalten des Isocamphanylsenföls.

Bei der Behandlung von Isocamphanyl-isothiocyanat mit Glykol und Natrium wurde bei der Wasserdampfdestillation bereits ohne Auftropfen auf Alkali ein basisches Destillat erhalten, das ein Chlorhydrat lieferte, das mit dem oben be-schriebenen identisch war. Wie oben, konnte auch hier kein reines Amin erhalten werden.

V. tert.-Butylcyanamid

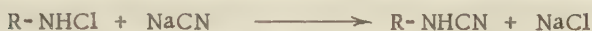
F.FRANSEN (Lit. 32) stellte auf Grund refraktometrischer Messungen fest, dass Cyanamid in fester Form als Amid der Cyansäure vorliegt, während es in Lösung bei zunehmender Verdünnung entsprechend den Absorptionsspektren in seiner tautomeren Form als Carbodiimid auftritt:



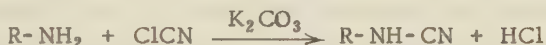
Bei etwas erhöhter Temperatur dimerisiert es sich zu Dicyandiamid bzw. tri-merisiert es sich zu Melamin. Disubstituierte Cyanamide $\text{R}_2\text{N}-\text{CN}$ sind stabile Verbindungen. Von den monosubstituierten Produkten sind verschiedene unbestän-dig und trimerisieren zu Melaminen, so z.B. Phenylcyanamid, Methylcyanamid, Äthylcyanamid (Lit. 33). In den durch einen tertiären Alkylrest monosubstituier-ten Cyanamiden findet sich eine vollkommen stabile und lagerfähige Körper-klasse, während Cyanamide mit einem sekundären Substituenten nur bei Küh-lung und auch da nur begrenzt haltbar sind.

Die rationellen Darstellungsweisen der monosubstituierten Cyanamide beruhten bisher

- 1) auf der Oxydation von monosubstituierten Thioharnstoffen mittels Blei(II)-acetat in stark alkalischer, heisser, wässriger Lösung (Lit. 34),
- 2) auf der Halogenierung von Aminen mittels Hypochlorit zu Chlorylkörpern und deren Umsetzung mit Natriumcyanid zu Alkylcyanamiden (Lit. 35) entsprechend der Gleichung



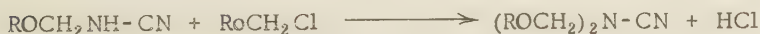
- 3) auf der Umsetzung von Aminen mit Chlorcyan bei Zusatz von Kaliumcarbonat (Lit. 36) entsprechend der Gleichung



Die Ausbeuten bei den ersten beiden Darstellungsmethoden sind schlecht, während die dritte Methode gute Ausbeuten liefert, aber die Vorsichtsmassnahmen bei der Darstellung und Handhabung des Chlorcyans verursachen erhebliche apparative Schwierigkeiten. Monosubstituierte Thioharnstoffe reagieren auch mit wässrigem alkalischen Natriumhypochlorit, werden jedoch von diesem in Schwefelsäure, Kohlensäure und Stickstoff gespalten (Lit. 37).

Nach zahlreichen Versuchen erwies sich die im experimentellen Teil beschriebene Vorschrift als die beste, wobei der Thioharnstoff nicht wie bei den Carbodiimiden im soda-alkalischen Milieu oxydiert wird, sondern im ammoni-alkalischen, Letzteres ist bei den Carbodiimiden infolge Guanidinbildung nicht möglich. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, dass der durch den Katalysator sich bildende basische Kupfercarbonatschlamm, der die Aufarbeitung und Abtrennung des Cyanamids sehr erschwert, als ammoniakalischer Kupferkomplex in die wässrige Lösung geht. Die Ausbeuten, die bei dieser Methode erzielt werden, sind besonders bei den tertiären Cyanamiden beachtlich.

Weiterhin wurde versucht, monosubstituierte Cyanamide durch die Umsetzung von Mononatriumcyanamid NaHN-CN (Lit. 38) mit Alkylchlormethyläther (Lit. 39) zu erhalten. Die Reaktion bleibt jedoch nicht auf der ersten Stufe stehen, sondern läuft bis zum entsprechenden Dialkoxymethylcyanamid gemäss der Gleichung:



In diesem Zusammenhang wurde versucht, die unbekannten Isoharnstoffäther des tert.-Butylcyanamids darzustellen. Nach der bei den Isoharnstoffäthern der Isocamphanyl-carbodiimide beschriebenen, einfachen Methode nach E. SCHMIDT u. F. MOOSMÜLLER (Lit. 26) konnte man hier keinen Erfolg erzielen, da das tert.-Butylcyanamid in der Kälte nur unmerklich mit Alkohol reagiert. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad tritt eine heftige Reaktion ein, die jedoch nicht zum gewünschten Isoharnstoffäther führt, sondern infolge Polymerisation zum trisubstituierten Melamin.

Es wurde daher auf eine alte Vorschrift zurückgegriffen (Lit. 40), nach der man Phenylcyanamid in Alkohol löst, Chlorwasserstoff einleitet und das so erhaltene Isoharnstoffäther-chlorhydrat mit überschüssiger Kalilauge spaltet. Es muss dabei, vor allem bei der Darstellung des O-Methyl-isoharnstoffäthers, unter guter Eiskühlung gearbeitet werden, da sich bereits bei der Zersetzung des Chlorhydrats bei Zimmertemperatur quantitativ der entsprechende Harnstoff bildet. Auch konnte kein Isoharnstoffäther eines tertiären Alkohols erhalten werden.

Diese, bis auf die Methylverbindung, festen Isoharnstoffäther sind einsäurige Basen, die gut kristallisierte Oxalate liefern (von der Methylverbindung konnte nur ein öliges Oxalat erhalten werden).

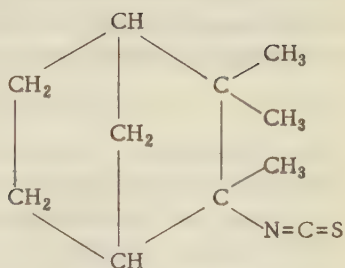
Experimenteller Teil

I. Isothiocyanate

1. Isocamphanyl-isothiocyanat



Mol.-Gew. 195.31



a) Aus Isocamphanylrhodanid mittels AlCl_3 in Methylenchlorid:

136 g (1 Mol) Camphen werden in einer 1 Ltr. Flasche in 50 ml Äther gelöst und unter guter Kühlung mit einer Eis/Kochsalzmischung und häufigem Umschütteln des Reaktionsgefäßes 54.7 g (1,5 Mol) trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei man ungefähr 4-6 Stunden benötigen sollte. Man lässt nun die Lösung, in der sich bereits Isocamphanylchlorid abscheidet, 12 Stunden im Kühlschrank stehen, wobei eine vollständige Reaktion des in Äther gelösten Chlorwasserstoffs mit dem Camphen stattfindet. Sodann gibt man 100.8 g (1,2 Mol) fein zerriebenes, im Exsiccator über NaOH getrocknetes, reines Ammoniumrhodanid, 17 g (0.12 Mol) wasserfreies Zinkchlorid, 20 ml Wasser (1.1 Mol) und 350 ml Methylenchlorid hinzu. Ohne Zusatz von Zinkchlorid wird die künftige Trennung der wässrigen Schicht von der Methylenchloridphase durch reichliche Mengen einer abgeschiedenen gelben, kolloidalen Substanz sehr erschwert. Durch 120stündiges Schütteln wird die Umsetzung des Gemisches erreicht. Der Reaktionsablauf zeigt sich am Bodenkörper, dessen Farbe von rosa nach gelb umschlägt und der gegen Reaktionsende als feiner Kristallbrei an der Flaschenwandung klebt. Ist die Reaktion beendet, löst man das Festprodukt in 200 ml Wasser, trennt im Scheidetrichter ab und wäscht dreimal mit je 50 ml Wasser nach. Man trocknet die Methylenchloridphase 12 Stunden über geglühtem Magnesiumsulfat, filtriert ab und wäscht den Rückstand einige Male mit etwas sauberem Methylenchlorid aus. Zu dieser Lösung gibt man 6 g wasserfreies, gepulvertes Aluminiumchlorid, wobei sich dieses auflöst und eine Temperaturerhöhung von rund 10° eintritt. Nach 60 Stunden ist die Umlagerung beendet und das Aluminiumchlorid teilweise als feiner Niederschlag wieder ausgeschieden. Man wäscht das Aluminiumchlorid mit Wasser heraus, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert nach Entfernen des Lösungsmittels am Wasserstrahlvakuum in einer Apparatur ohne Kühler, da das Produkt leicht im Kühler erstarrt und dann nur noch durch Erwärmen mit einer kleinen Flamme zum Abfließen gebracht werden kann, wobei sich das Senföl leicht zersetzt.

Ebenso ist es angebracht, möglichst rasch zu destillieren, so dass sich das einmal erwärmte Kühlrohr nicht mehr unter den Schmelzpunkt des Senföls abkühlen kann. Die feste, wachsartige, leicht gelb gefärbte Substanz geht dann restlos ohne weitere Schwierigkeiten über

Ausbeute: 174.1 g (89.1% d.Th.) Fp. 84°, Kp₁₂ 136°

Eine ausgezeichnete, schonende Reinigungsmethode, bei der man ein farbloses, schneeweisses Produkt erhält, ist die Wasserdampfdestillation, wobei man die Destillation am Wasserstrahlvakuum gänzlich umgehen kann. Wenn das Produkt durch Vorlauf verunreinigt ist, — der meist aus durch Hydrolyse entstandenem Isocamphanylalkohol besteht, — so geht dieser zunächst als ölige, halb feste Masse über, während sich anschliessend das Senföl fest und wachsartig abscheidet.

Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, kann man das Senföl aus sehr wenig Methanol umkristallisieren, wobei es in herrlichen Nadeln anfällt, Verluste jedoch nicht zu vermeiden sind.

$$[\alpha]_{20}^D -10.80^\circ \quad (\text{in Methanol})$$

Analyse:	C	H	N
ber.	67.64	8.77	7.17%
gef.	67.99	9.00	7.10%

b) Aus Isocamphanylrhodanid mittels ZnCl₂ in Dimethylformamid:

68 g (0.5 Mol) Camphen werden nach Vorschrift des vorigen Versuches in einer 500 ml Flasche in 25 ml Äther gelöst, 27.35 g (0.75 Mol) Chlorwasserstoff eingeleitet, nach 12stündigem Stehen im Kühlschrank mit 175 ml Methylenchlorid verdünnt und mit 50.4 g (0.6 Mol) Ammoniumrhodanid, 8.5 g (0.06 Mol) Zinkchlorid und 10 ml (0.55 Mol) Wasser 120 Stunden geschüttelt. Ist die Reaktion beendet, löst man das Festprodukt in Wasser, trennt die Methylenchloridschicht ab und trocknet sie über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert man das Rhodanid an der Wasserstrahlpumpe, wobei man durch den Kühler der Apparatur Wasserdampf leitet, da das Produkt sonst erstarrt und nicht in die Vorlage abläuft.

Ausbeute: 80 g (82% d.Th.) Fp. 71.5°, Kp₁₂ 133°.

Analyse: N ber. 7.17% gef. 7.31%.

32.5 g (0.16 Mol) Isocamphanylrhodanid und 1.4 g (0.01 Mol) Zinkchlorid werden in 50 ml Dimethylformamid gelöst und 35 Stunden unter Rückfluss bei 170°

erhitzt. Anschliessend verdünnt man mit 200 ml Wasser und nimmt die ölige Schicht in 80 ml Methylenchlorid auf. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt an der Wasserstrahlpumpe neben viel Vorlauf (nicht umgesetztes Rhodanid) und Rückstand (Verharzungsprodukte) destilliert.

Ausbeute: 2 g (7% d.Th.) K_{P12} 136°

Das Senföl ergab den gleichen Thioharnstoff mit Cyclohexylamin wie das unter 1a dargestellte Isothiocyanat.

2. Hydroaromatisches Isothiocyanat unbekannter Struktur.

$C_{11}H_{17}NS$ Mol.-Gew.: 195.31

39 g (0,2 Mol) Isocamphanylrhodanid werden in einem 50 ml Kolben, versehen mit Rückflusskühler, 2-3 Stunden auf 200-220° erhitzt. Das Produkt erstarrt beim Abkühlen nicht mehr vollkommen, was eine strukturelle Umlagerung bereits andeutet. Man bekommt jedoch viel Verharzungsprodukt, so dass es zweckmässig ist, den ganzen Kolbeninhalt mit Methylenchlorid zu extrahieren. Diese Lösung wird 3-5mal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels an der Ölpumpe destilliert, wobei eine ölige Flüssigkeit übergeht und nochmals etwas verharzter Rückstand zurückbleibt.

Ausbeute: 14 g (35% d.Th.); Fp. 25°, $K_{P0.01}$ 97°, K_{P12} 135°;

Analyse: N ber. 7.17%; gef. 6.91%

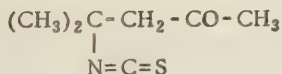
$$n_D^{37} = 1.5308$$

$$d_4^{37} = 1.0173$$

$$\text{Ber. } M_D = 58.889$$

$$\text{Gef. } M_D = 59.383$$

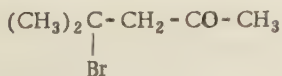
3. 2-Methyl-pentanon(4)-isothiocyanat(2)



$C_7H_{11}ONS$

Mol.-Gew. 157.226

a) Mesityloxydhydrobromid



$C_6H_{11}OBr$

Mol.-Gew. 179.064

In 49 g (0.5 Mol) frisch destilliertes Mesityloxyd wird solange trockener Bromwasserstoff (aus Brom und Tetralin) unter Kohlensäure Tri-Kühlung eingeleitet, bis Bromwasserstoffdämpfe entweichen. Sodann leitet man eine halbe Stunde Luft hindurch und destilliert in einem Claisenkolben bei 12 mm. Nach einem geringen Vorlauf destilliert das Produkt als farblose, ölige Flüssigkeit über.

Ausbeute: 76 g (84.9 % d.Th.) K_{p12} 54°.

b) Isothiocyanat

76 g (0.43 Mol) Mesityloxyd-hydrobromid werden zusammen mit 38 g (0.5 Mol) Ammoniumrhodanid, 10 ml (0.55 Mol) Wasser und 8.5 g Zinkchlorid in eine 250 ml Flasche gegeben und 96 Stunden geschüttelt. Sodann versetzt man mit 250 ml Wasser und nimmt die ölige Schicht in Methylenchlorid auf. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat entfernt man das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand in einem Claisenkolben an der Wasserstrahlpumpe. Es geht eine farblose, ölige Flüssigkeit zwischen 90° und 110° über.

Zu dieser Mischung von Rhodanid und Senföl gibt man 1 g Zinkchlorid und lässt 4 Tage stehen. Anschliessend wird abermals mit Wasser ausgeschüttelt und in Methylenchlorid aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels siedet das Isothiocyanat einheitlich.

Ausbeute: 50 g (73 % d.Th.) K_{p12} 101°

Analyse:	C	H	N
ber.	53.47	7.05	8.92%
gef.	52.86	6.87	8.56%

4. 1-p-Menthen-isothiocyanat(8)

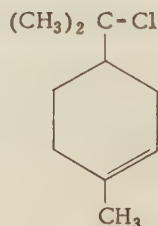
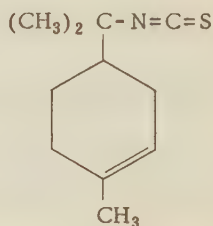
$C_{11}H_{17}NS$

Mol.-Gew. 195.314

a) 8-Chlor-1-p-menthen

$C_{10}H_{17}Cl$

Mol.-Gew. 172.713



51 g (0.33 Mol) α -Terpineol werden mit 250 ml konz. Salzsäure 3 Tage geschüttelt. Nach dieser Zeit verdünnt man mit 300 ml Wasser und nimmt die ölige Schicht in Methylenchlorid auf. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat entfernt man das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand an der Wasserstrahlpumpe.

Ausbeute: 44.7 g (78.2% d.Th.); K_{p12} 114-116°

b) 1-p-Menthen-isothiocyanat(8)

44.7 g (0.26 Mol) 8-Chlor-1-p-menthen werden mit einer Lösung von 36 g (0.5 Mol) Ammoniumrhodanid in 200 ml Methanol versetzt und 20 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nun fügt man das 3fache Volumen Wasser hinzu und nimmt die ölige Schicht in Methylenchlorid auf. Man trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert nach Entfernen des Lösungsmittels an der Hg-Pumpe.

Ausbeute: 45 g (88.6% d.Th.); $K_{p0.01}$ 83-115°.

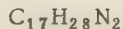
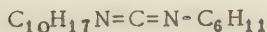
Das erhaltene Produkt versetzt man mit 1 g gepulvertem Aluminiumchlorid und lässt es 3 Tage stehen. Hierauf wird das Aluminiumchlorid mit Wasser ausgewaschen und das Öl in Methylenchlorid aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert das Isothiocyanat einheitlich.

Ausbeute: 41 g (91.1% d.Th.); $K_{p0.007}$ 109°

Analyse: N ber. 7.17% gef. 6.74%.

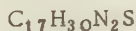
II. Carbodiimide

1) N,N'-Cyclohexyl-isocamphanyl-carbodiimid



Mol.-Gew. 260.41

a) N,N'-Cyclohexyl-isocamphanyl-thioharnstoff



Mol.-Gew. 294.48

29.3 g (0.15 Mol) Isocamphanylseföf werden in einem 500 ml Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk, in

150 ml Petroläther gelöst und langsam mit 17.9 g (0.18 Mol) Cyclohexylamin versetzt. Nach einigen Minuten fällt bereits der Thioharnstoff aus und verdickt die Lösung zu einem Brei. Man lässt 48 Stunden rühren, saugt ab und wäscht mit Petroläther nach.

Ausbeute: 42 g (95% d.Th.)

Aus Äthanol Wasser (2:1) umkristallisiert erhält man ein farbloses Pulver.

Fp. 174°C.

Analyse:	C	H	N
ber.:	69.33	10.27	9.51%
gef.:	69.28	10.09	9.51%

b) Carbodiimid

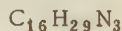
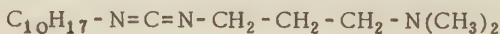
29.4 g (0.1 Mol) N, N'-Cyclohexyl-isocamphanyl-thioharnstoff werden in 75 ml Petroläther und 25 ml Methylenchlorid in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührwerk, Thermometer und Rückflusskühler versehen, mit einer Mischung von 22.5 g (0.2 Mol) Natriumchlorit, 15 g Soda und 100 ml Wasser unter Rühren oxydiert. Beim Zusatz von 0.8 g Kupfer(I)-chlorid springt die Reaktion an, wobei die Temperatur innerhalb einer halben Stunde um 7°C steigt und die Lösung eine hellbraune, dunkelbraune und endlich grüne Farbe annimmt. Man lässt 24 Stunden rühren, schüttelt aus, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert nach Entfernen des Lösungsmittels über Kupferwolle an der Quecksilberpumpe.

Farbloses, kristallines Produkt, das sich allmählich wieder gelb färbt.

Ausbeute: 20.8 g (80% d.Th.); Fp. 53°C; $K_{P_{0.015}}$ 132°C;

Analyse:	C	H	N
ber.:	78.40	10.84	10.76%
gef.:	78.38	10.81	10.82%

2) N, N'-Dimethylaminopropyl-isocamphanyl-carbodiimid



Mol.-Gew. 263.41

41. g (0.21 Mol) Isocamphanylseñöl werden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührwerk in 90 ml Petroläther gelöst, langsam mit einer Mischung von 20.5 g (0.2 Mol) Dimethylaminopropylamin in 30 ml Petroläther versetzt

und 48 Stunden gerührt. Nun verdünnt man mit 50 ml Methylenchlorid und oxydiert mit 45 g (0.4 Mol) Natriumchlorit und 30 g Soda in 200 ml Wasser unter Zugabe von 1.6 g Kupfer(I)-chlorid. Die Temperatur steigt in einer Stunde um etwa 10°C, die Farbe der Lösung geht von blau über dunkelbraun in dunkelgrün über. Nach 24 Stunden trennt man ab, schüttelt aus, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum eine ölige, gelbe Flüssigkeit über.

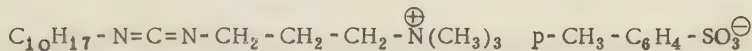
Ausbeute: 42.3 g (80% d.Th.); $K_{p_{0.015}} 125^\circ$

Analyse:	C	H	N
ber.:	72.95	11.10	15.95%
gef.:	73.40	11.17	15.63%

$$n_D^{20} = 1.5023 \quad d_4^{20} = 0.9568$$

$$\text{ber. } M_D = 81.641 \quad \text{Gef. } M_D = 81.290$$

a) N, N'-Dimethylaminopropyl-isocamphanyl-carbodiimid-metho-
p-toluolsulfonat



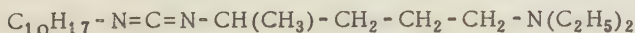
$C_{24}H_{39}O_3N_3S$ Mol.-Gew. 449.636

26.3 g (0.1 Mol) Dimethylaminopropyl-isocamphanyl-carbodiimid in 25 ml Essigester werden langsam unter Kühlung zu einer Mischung von 18.6 g (0.1 Mol) p-Toluolsulfosäure-methylester und 25 ml Essigester hinzugegeben. Nach einigen Minuten scheidet sich das Salz ab. Man lässt die Mischung 48 Stunden stehen, saugt das Salz ab und extrahiert es 10 Stunden mit trockenem Äther.

Ausbeute: 38.4 g (85.7% d.Th.); Fp. 161° (Zers.)

Analyse: N ber. 9.35%; gef. 9.41%

3) N, N'-5-Diäthylaminopentyl-2, isocamphanyl-carbodiimid



$C_{20}H_{37}N_3$ Mol.-Gew. 319.52

41 g (0.21 Mol) Isocamphanylsenfö1 und 31.6 g (0.4 Mol) 1-Diäthylamino-4-amino-n-pentan (Plasmochinbase, Morylamin) werden, wie vorher beschrieben, umgesetzt und mit 45 g (0.4 Mol) Natriumchlorit und 30 g Soda oxydiert. Bei der Destillation erhält man eine gelbe, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 48 g (75% d.Th.); $K_{p_{0.015}} 145^{\circ}C$

Analyse:	C	H	N
ber.:	75.16	11.67	13.15%
gef.:	74.60	11.49	12.75%

$$n_D^{20} = 1.4972 \quad d_4^{20} = 0.9366$$

$$\text{Ber. } M_D = 100.132 \quad \text{Gef. } M_D = 99.862$$

4) N,N'-Diäthylaminoäthyl-isocamphanyl-carbodiimid



$$C_{17}H_{31}N_3 \quad \text{Mol.-Gew. } 277.44$$

41 g (0.21 Mol) Isocamphanylsenfö1 und 23 g (0.2 Mol) Diäthylamino-äthylamin werden, wie vorher beschrieben, umgesetzt und mit 45 g (0.4 Mol) Natriumchlorit und 30 g Soda oxydiert. Bei der Destillation am Hochvakuum erhält man das Produkt als gelbe, ölige Flüssigkeit.

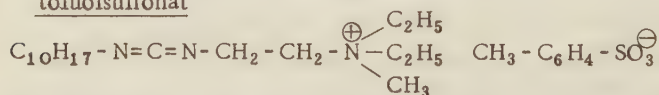
Ausbeute: 44.2 g (77% d.Th.); $K_{p_{0.015}} 125^{\circ}$

Analyse:	C	H	N
ber.	73.59	11.26	15.15%
gef.	73.50	11.25	15.20%

$$n_D^{20} = 1.5027 \quad d_4^{20} = 0.9562$$

$$\text{Ber. } M_D = 86.267 \quad \text{Gef. } M_D = 85.726$$

a) N,N'-Diäthylaminoäthyl-isocamphanyl-carbodiimid-metho-p-toluolsulfonat



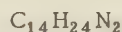
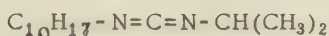
$$C_{25}H_{41}O_3N_3S \quad \text{Mol.-Gew. } 463.662$$

27.7 g (0.1 Mol) Diäthylaminoäthyl-isocamphanyl-carbodiimid in 25 ml Essigester werden langsam unter Kühlung zu einer Mischung von 18.6 g (0.1 Mol) p-Toluolsulfosäuremethylester und 25 ml Essigester hinzugegeben. Nach einigen Minuten scheidet sich das Salz ab. Man lässt die Mischung 48 Stunden stehen, saugt das Salz ab und extrahiert es 10 Stunden mit trockenem Äther.

Ausbeute: 38.5 g (83.2% d.Th.); Fp. 124° (Zers.)

Analyse: N ber. 9.06%; gef. 8.80%

5) N,N'-Isopropyl-isocamphanyl-carbodiimid



Mol.-Gew. 220.34

41 g (0.21 Mol) Isocamphanylsenföhl und 11.8 g (0.2 Mol) Isopropylamin werden, wie vorher beschrieben, umgesetzt und mit 45 g (0.4 Mol) Natriumchlorit und 30 g Soda oxydiert. Bei der Destillation am Hochvakuum erhält man ein leicht gelb gefärbtes Öl.

Ausbeute: 39.3 g (89% d.Th.); Kp_{0.015} 94°C

Analyse:	C	H	N
ber.:	76.31	10.98	12.71%
gef.:	76.21	11.01	12.46%

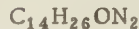
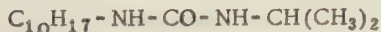
$$n_D^{20} = 1.4973$$

$$d_4^{20} = 0.9469$$

$$\text{Ber. } M_D = 68.473$$

$$\text{Gef. } M_D = 68.130$$

a) N,N'-Isopropyl-isocamphanyl-harnstoff



Mol.-Gew. 238.364

19.4 g (0.1 Mol) Isopropyl-isocamphanyl-carbodiimid, gelöst in 50 ml Methanol, werden ohne besondere Kühlung und kräftigem Rühren in 100 ml verdünnte Ameisensäure (1:4) langsam eingetropft. Erst nach einiger Zeit setzt unter schwacher Erwärmung die Reaktion ein, wobei sich der gebildete N,N'-Isopropyl-isocamphanyl-harnstoff in Klumpen abscheidet. Man lässt

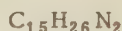
über Nacht stehen, saugt den Harnstoff ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Zur Bestimmung der Ausbeute wird er über NaOH im Exsiccator getrocknet.

Ausbeute: 19 g (79.8% d.Th.)

Der so gewonnene N,N'-Isopropyl-isocamphanyl-harnstoff ist gut aus Wasser-Methanol umzukristallisieren. Fp. 204°

Analyse: N ber. 11.76%; gef. 11.68%

6) N,N'-n-Butyl-isocamphanyl-carbodiimid



Mol.-Gew. 234.37

41 g (0.21 Mol) Isocamphanylsenöl und 14.6 g (0.2 Mol) n-Butylamin werden, wie vorher beschrieben, umgesetzt und mit 45 g (0.4 Mol) Natriumchlorit und 30 g Soda oxydiert. Bei mehrmaliger Destillation am Hochvakuum erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 44 g (94% d.Th.); Kp_{0.015} 98°

Analyse:	C	H
ber.	76.86	11.18%
gef.	76.50	11.48%

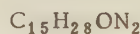
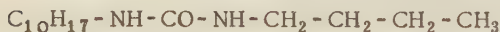
$$n_D^{20} = 1.4985$$

$$d_4^{20} = 0.9462$$

$$\text{Ber. } M_D = 73.091$$

$$\text{Gef. } M_D = 72.664$$

a) N,N'-n-Butyl-isocamphanyl-harnstoff



Mol.-Gew. 252.39

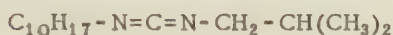
23.4 g (0.1 Mol) n-Butyl-isocamphanyl-carbodiimid, gelöst in 50 ml Methanol, werden ohne besondere Kühlung und kräftigem Rühren in 100 ml verdünnte Ameisensäure (1:4) langsam eingetropft. Erst nach einiger Zeit setzt unter schwacher Erwärmung die Reaktion ein, wobei sich der gebildete N,N'-n-Butyl-isocamphanyl-harnstoff in Klumpen abscheidet. Man lässt über Nacht stehen, saugt den Harnstoff ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Zur Bestimmung der Ausbeute wird er über NaOH im Exsiccator getrocknet.

Ausbeute: 22.4 g (88.9% d.Th.)

Der so gewonnene N,N'-n-Butyl-isocamphanyl-harnstoff ist gut aus Wasser/ Methanol umzukristallisieren. Fp. 126°.

Analyse: N ber. 11.10%; gef. 10.73%

7) N,N'-i-Butyl-isocamphanyl-carbodiimid



Mol.-Gew. 234.37

41 g (0.21 Mol) Isocamphansenöl und 14.6 g (0.2 Mol) i-Butylamin werden, wie vorher beschrieben, umgesetzt und mit 45 g (0.4 Mol) Natriumchlorit und 30 g Soda oxydiert. Nach mehrmaliger Destillation erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 42 g (89.7% d.Th.) Kp_{0.008} 98°

Analyse: N Ber. 11.95%; gef. 12.33%

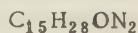
$$n_D^{20} = 1.4994$$

$$d_4^{20} = 0.9477$$

$$\text{Ber. } M_D = 73.091$$

$$\text{Gef. } M_D = 72.663$$

a) N,N'-i-Butyl-isocamphanyl-harnstoff



Mol.-Gew. 252.39

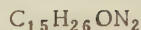
20.8 g (0.1 Mol) i-Butyl-isocamphanyl-carbodiimid, gelöst in 50 ml Methanol, werden ohne besondere Kühlung und kräftigem Rühren in 100 ml verdünnte Ameisensäure (1:4) langsam eingetropft. Erst nach einiger Zeit setzt unter schwacher Erwärmung die Reaktion ein, wobei sich der gebildete N,N'-i-Butyl-isocamphanyl-harnstoff in Klumpen abscheidet. Man lässt über Nacht stehen, saugt den Harnstoff ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Zur Bestimmung der Ausbeute wird er über NaOH im Exsiccator getrocknet.

Ausbeute: 24 g (95.2% d.Th.)

Der so gewonnene N,N'-i-Butyl-isocamphanyl-harnstoff ist gut aus Wasser/ Methanol umzukristallisieren. Fp. 179°.

Analyse: N ber. 11.10%; gef. 10.93%

8) N,N'-Methoxypropyl-isocamphanyl-carbodiimid



Mol.-Gew. 250.374

41 g (0.21 Mol) Isocamphanylsenföhl und 17.8 g (0.2 Mol) 1-Amino-3-methoxy-propan werden, wie vorher beschrieben, umgesetzt und mit 45 g (0.4 Mol) Natriumchlorit und 30 g Soda oxydiert. Nach mehrmaliger Destillation erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 41.6 g (83.2% d.Th.); $K_{\text{P}_{0.008}}$ 112°

Analyse: N ber. 11.19%; gef. 11.12%

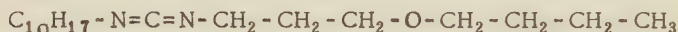
$$n_D^{20} = 1.4989$$

$$d_4^{20} = 0.9863$$

$$\text{Ber. } M_D = 74.734$$

$$\text{Gef. } M_D = 74.518$$

9) N,N'-Butoxypropyl-isocamphanyl-carbodiimid



41 g (0.21 Mol) Isocamphanylsenföhl und 26.2 g (0.2 Mol) 1-Amino-3-butoxy-propan werden, wie vorher beschrieben, umgesetzt und mit 45 g (0.4 Mol) Natriumchlorit und 30 g Soda oxydiert. Nach mehrmaliger Destillation erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 52.8 g (90.2% d.Th.); $K_{\text{P}_{0.01}}$ 132°

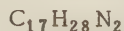
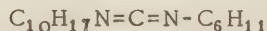
Analyse: N ber. 9.99%; gef. 9.58%

$$n_D^{20} = 1.4911$$

$$d_4^{20} = 0.9802$$

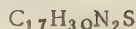
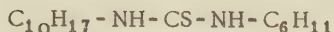
$$\text{Ber. } M_D = 88.587 \quad \text{Gef. } M_D = 88.436$$

10) Cyclohexylcarbodiimid des unbekannten Senföls 2



Mol.-Gew. 260.41

a) Cyclohexylthioharnstoff des unbekannten Senföls 2



Mol.-Gew. 294.48

21.5 g (0.11 Mol) Senföl 2 werden in einem 500 ml Dreihalskolben in 100 ml Petroläther gelöst und langsam mit 9.9 g (0.1 Mol) Cyclohexylamin versetzt. Die zuerst klare Lösung trübt sich nach kurzer Zeit und der Thioharnstoff fällt flockig aus. Nach 24 Stunden Rühren saugt man ab und wäscht mit Petroläther nach.

Ausbeute: 24 g (85% d.Th.) Fp. 135°

Analyse:	C	H	N
ber.	69.33	10.27	9.51%
gef.	68.89	10.07	9.23%

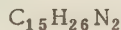
b) Carbodiimid

19.3 g (0.065 Mol) des oben dargestellten Thioharnstoffs werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 14.7 g (0.13 Mol) Natriumchlorit und 9.8 g Soda in 65 ml Wasser unter Zusatz von 0.5 g Kupfer(I)-chlorid oxydiert. Die Temperatur steigt in kurzer Zeit um etwa 10 Grad, die Lösung hellt sich von braun über dunkelgrün nach hellgrün hin auf. Nach 24 Stunden trennt man ab, wäscht aus, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert nach Entfernen des Lösungsmittels an der Ölpumpe das Produkt als farblose, wachsartige Substanz über.

Ausbeute: 13.9 g (87% d.Th.); Kp₁ 140°

Analyse: N ber. 10.76%; gef. 10.43%

11) n-Butylcarbodiimid des unbekannten Senföls 2



Mol.-Gew. 234.37

21.5 g (0.11 Mol) Senföl 2 und 7.3 g (0.1 Mol) n-Butylamin werden, wie vorher beschrieben, umgesetzt und mit 22.5 g (0.2 Mol) Natriumchlorit und 15 g Soda oxydiert. Bei mehrmaliger Destillation an der Hg-Pumpe erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 22.5 g (87.6% d.Th.); $K_{p_{O_2}}$ 86°

Analyse: N ber. 11.18%; gef. 10.86%

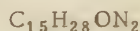
$$n_D^{20} = 1.4950$$

$$d_4^{20} = 0.9370$$

$$\text{Ber. } M_D = 73.091$$

$$\text{Gef. } M_D = 72.943$$

a) n-Butylharnstoff des unbekannten Senföls 2



Mol.-Gew. 252.39

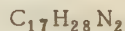
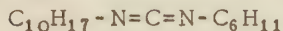
11.7 g (0.05 Mol) des oben dargestellten n-Butylcarbodiimids, gelöst in 25 ml Methanol, werden ohne besondere Kühlung und kräftigem Rühren in 50 ml verdünnte Ameisensäure (1:4) langsam eingetropft. Erst nach einiger Zeit setzt unter schwacher Erwärmung die Reaktion ein, wobei sich der gebildete n-Butylharnstoff in Klumpen abscheidet. Man lässt über Nacht stehen, saugt den Harnstoff ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Zur Bestimmung der Ausbeute wird er über NaOH im Exsiccator getrocknet.

Ausbeute: 10.4 g (82.5% d.Th.)

Der so gewonnene n-Butylharnstoff ist gut aus Wasser/Methanol umzukristallisieren. Fp. 116°.

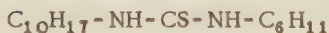
Analyse: N ber. 11.10%; gef. 11.27%

12) N,N'-1-p-Menthen-8-cyclohexyl-carbodiimid



Mol.-Gew. 260.41

a) N,N'-1-p-Menthen-8-cyclohexyl-thioharnstoff



Mol.-Gew. 294.486

41 g (0.21 Mol) 1-p-Menthen-isothiocyanat-8 werden in einem 500 ml Dreihalskolben in 150 ml Petroläther mit einer Lösung von 19.8 g (0.2 Mol) Cyclohexylamin versetzt. Die zuerst klare Lösung trübt sich nach kurzer Zeit und der

Thioharnstoff fällt flockig aus. Da die Abscheidung jedoch nicht quantitativ ist, wird die Lösung, wie unter 16b beschrieben, weiterverarbeitet. Der Thioharnstoff kann aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden. Fp. 124°.

Analyse: N ber. 9.51%; gef. 9.24%

b) Carbodiimid

Die oben erhaltene Lösung wird mit einer Lösung von 45 g (0.4 Mol) Natriumchlorit und 30 g Soda in 200 ml Wasser unter Zusatz von 1.6 g Kupfer(I)-chlorid oxydiert. Die Temperatur steigt in kurzer Zeit auf etwa 33°C, wobei sich die Lösung von blau nach braungrün verfärbt. Nach 24 Stunden trennt man ab, wäscht aus, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum ein leicht gelb gefärbtes Öl.

Ausbeute: 42.5 g (81.7% d.Th.); $K_{P_{O_2}}$ 135°

Analyse: N ber. 10.76%; gef. 10.36%

c) N,N'-1-p-Menthen-8-cyclohexyl-harnstoff



Mol.-Gew. 278.426

13 g (0.05 Mol) N,N'-1-p-Menthen-8-cyclohexyl-carbodiimid, gelöst in 25 ml Methanol, werden ohne besondere Kühlung und kräftigem Rühren in 50 ml verdünnte Ameisensäure (1:4) langsam eingetropft. Erst nach einiger Zeit setzt unter schwacher Erwärmung die Reaktion ein, wobei sich der gebildete N,N'-1-p-Menthen-8-cyclohexyl-harnstoff in Klumpen abscheidet. Man lässt über Nacht stehen, saugt den Harnstoff ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Zur Bestimmung der Ausbeute wird er über NaOH im Exsiccator getrocknet.

Ausbeute: 11.9 g (85.6% d.Th.)

Der so gewonnene N,N'-1-p-Menthen-8-cyclohexyl-harnstoff ist gut aus Wasser/Methanol umzukristallisieren. Fp. 123°.

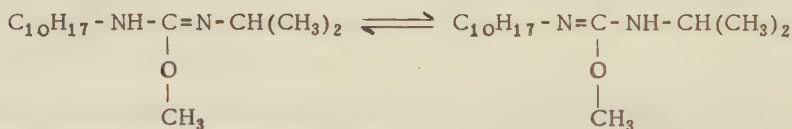
Analyse: N ber. 10.06%; gef. 10.25%

III. Isoharnstoffäther

Zur Darstellung von O,N,N'-trisubstituierten Isoharnstoffen ist bei Verwendung von 0.1 Mol Carbodiimid ein 50 ml Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler geeignet; dieser wird nach beendeter Reaktion von Carbodiimid mit Alkohol durch einen eingeschliffenen Destillationsaufsatz nach Claisen ersetzt.

Nach Zugabe von 0.2 g (0.002 Mol) CuCl zu dem Gemisch von 1 Mol Carbodiimid und 1 Mol Alkohol vereinigen sich diese durch 20stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zum Isoharnstoffäther. Dieser wird durch fraktionierte Destillation des Kolbeninhaltes am Hochvakuum von meist geringem Vorlauf (von unverändertem Carbodiimid und Alkohol) sowie von festem Rückstand (von zugehörigem Harnstoff und Kupfersalz) getrennt. Der Isoharnstoffäther siedet, nochmals destilliert, einheitlich und restlos als reine Verbindung. Die beschriebenen Isoharnstoffäther sind farblose Verbindungen, in Wasser nicht, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche einsäurige Basen, welche von wässrigen Säuren gelöst und hydrolysiert werden.

1) O-Methyl-N-isopropyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff



$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{ON}_2$ Mol.-Gew. 252.39

Aus 22 g (0.1 Mol) Isopropyl-isocamphanyl-carbodiimid, 3.2 g (0.1 Mol) Methanol und 0.02 g CuCl werden nach 20stündigem Kochen 20.5 g (81.3% d.Th.) Isoharnstoffäther erhalten. Kp. 89°/0.06 mm (Ölbad 110°)

Analyse: N Ber. 11.10%; gef. 11.55%

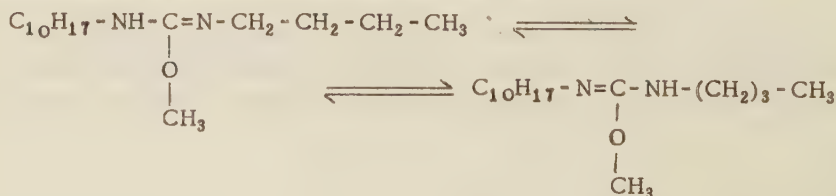
$$n_D^{20} = 1.4900$$

$$d_4^{20} = 0.9736$$

$$\text{Ber. } M_D = 74.987$$

$$\text{Gef. } M_D = 74.949$$

2) O-Methyl-N-n-butyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff



$C_{16}H_{30}ON_2$ Mol.-Gew. 266.42

Aus 23.4 g (0.1 Mol) n-Butyl-isocamphanyl-carbodiimid, 3.2 g (0.1 Mol) Methanol und 0.02 g CuCl werden nach 20stündigem Kochen 22.7 g (85.5% d.Th.) Isoharnstoffäther erhalten. Kp. $104^\circ/0.003$ mm (Ölbad 130°)

Analyse: N ber. 10.52%; gef. 10.70%

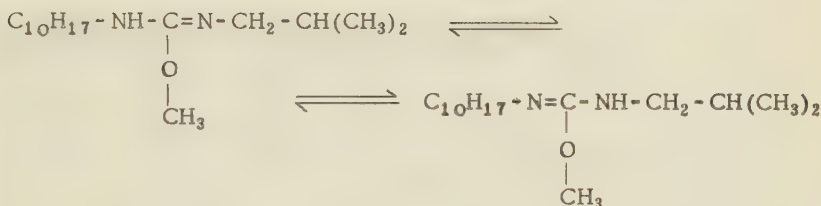
$$n_D^{20} = 1.4916$$

$$d_4^{20} = 0.9741$$

$$\text{Ber. } M_D = 79.605$$

$$\text{Gef. } M_D = 79.294$$

3) O-Methyl-N-i-butyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff



$C_{16}H_{30}ON_2$ Mol.-Gew. 266.42

Aus 23.4 g (0.1 Mol) i-Butyl-isocamphanyl-carbodiimid, 3.2 g (0.1 Mol) Methanol und 0.02 g CuCl werden nach 20stündigem Kochen 21.6 g (81.2% d.Th.) Isoharnstoffäther erhalten. Kp. $104^\circ/0.015$ mm (Ölbad 135°)

Analyse: N ber. 10.52%; gef. 10.32%

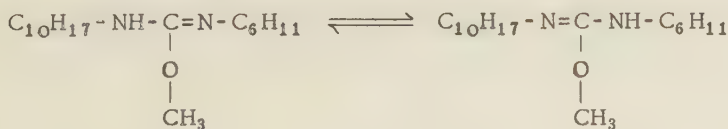
$$n_D^{20} = 1.4898$$

$$d_4^{20} = 0.9688$$

$$\text{Ber. } M_D = 79.605$$

$$\text{Gef. } M_D = 79.469$$

4) O-Methyl-N-cyclohexyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff



$C_{18}H_{32}ON_2$ Mol.-Gew. 292.45

Aus 26 g (0.1 Mol) Cyclohexyl-isocamphanyl-carbodiimid, 3.2 g (0.1 Mol) Methanol und 0.02 g CuCl werden nach 20stündigem Kochen 23.2 g (79.5% d.Th.) Isoharnstoffäther erhalten. Kp. 134°/0.015 mm (Ölbad 165°)

Analyse N ber. 9.58%; gef. 9.54%

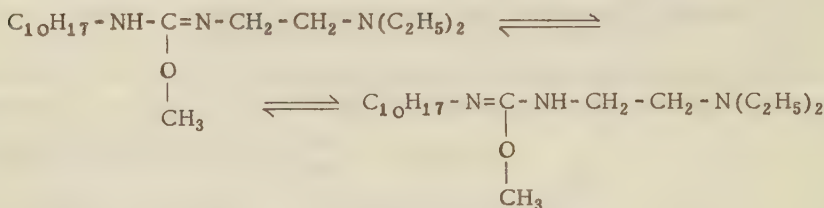
$$n_D^{20} = 1.5090$$

$$d_4^{20} = 0.9932$$

Ber. $M_D = 87.924$

Gef. $M_D = 86.641$.

5) O-Methyl-N-diäthylaminoäthyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff


$$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{ON}_3 \quad \text{Mol.-Gew. } 309.48$$

Aus 27.7 g (0.1 Mol) Diäthylaminoäthyl-isocamphanyl-carbodiimid, 3,2 g (0.1 Mol) Methanol und 0.02 g CuCl werden nach 20stündigem Kochen 25.3 g (81.9% d.Th.) Isoharnstoffäther erhalten. Kp. 128°/0.01 mm (Ölbad 160°)

Analyse: N ber. 13.58%; gef. 14.08%

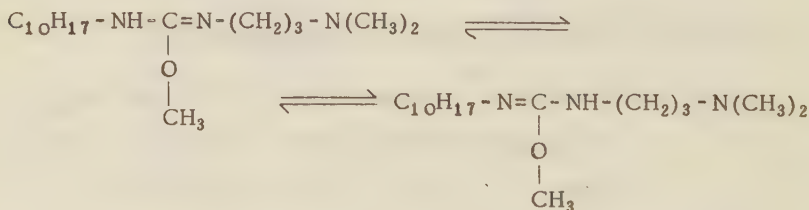
$$n_D^{20} = 1.4978$$

$$d_4^2O = 0.9810$$

Ber. $M_D = 92.781$

Gef. $M_D = 92.444$

6) O-Methyl-N-dimethylaminopropyl-N'-isocamphanyl-isoharnstoff


$$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{ON}_3 \quad \text{Mol.-Gew. } 295.45$$

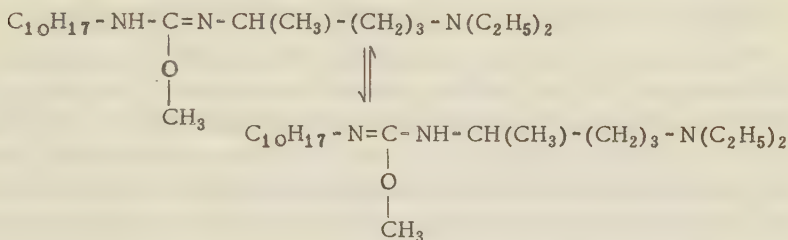
Aus 26.3 g (0.1 Mol) Dimethylaminopropyl-isocamphanyl-carbodiimid, 3.2 g (0.1 Mol) Methanol und 0.02 g CuCl werden nach 20stündigem Kochen 23.9 g (80.5% d.Th.) Isoharnstoffäther erhalten. Kp. 106°/0.005 mm (Ölbad 140°)

Analyse:	C	H	N
ber.	68.64	11.18	14.13%
bef.	69.19	11.31	14.12%

$$n_D^{20} = 1.4949 \quad d_4^{20} = 0.9789$$

$$\text{Ber. } M_D = 88.163 \quad \text{Gef. } M_D = 88.609$$

7) O-Methyl-N-diäthylaminopentyl(2)-N'-isocamphanyl-isoharnstoff



$$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{ON}_3 \quad \text{Mol.-Gew. } 351.56$$

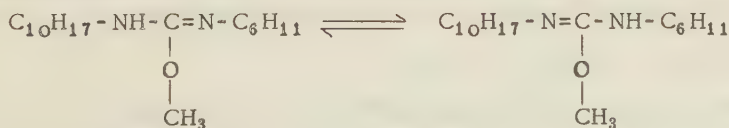
Aus 31.9 g (0.1 Mol) Diäthylaminopentyl(4)-isocamphanyl-carbodiimid, 3.2 g (0.1 Mol) Methanol und 0.02 g CuCl werden nach 20stündigem Kochen 30 g (85.5% d.Th.) Isoharnstoffäther erhalten. Kp. 127°/0.007 mm (Ölbad 160°)

Analyse: N ber. 11.96 gef. 12.52

$$n_D^{20} = 1.4898 \quad d_4^{20} = 0.9460$$

$$\text{Ber. } M_D = 106.635 \quad \text{Gef. } M_D = 107.408$$

8) O-Methylisoharnstoff des unter 10b dargestellten Cyclohexyl-carbodiimids.



$$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{ON}_2 \quad \text{Mol.-Gew. } 292.45$$

Aus 26 g (0.1 Mol) Cyclohexylcarbodiimid, 3.2 g (0.1 Mol) Methanol und 0.02 g CuCl werden nach 20stündigem Kochen 24.1 g (82.5% d.Th.) Isoharnstoffäther erhalten. $K_{p_{O_2}}$ 126° (Ölbad 165°)

Analyse: N ber. 9.58%; gef. 10.04%

$$n_D^{20} = 1.5013$$

$$d_4^{20} = 1.0101$$

$$\text{Ber. } M_D = 87.924$$

$$\text{Gef. } M_D = 85.350$$

IV. Amin

1) Bildung des Amins aus Isocamphanylsenföf und Glykolchlorhydrin.

97 g Isocamphanyl-isothiocyanat und 120 g Glykolchlorhydrin werden 120 Stunden bei 170° am Rückfluss erhitzt. Während dieser Zeit entweicht ein Bleiacetatpapier schwärzendes Gas und im Kolben scheidet sich etwas farbloser, kristalliner Niederschlag ab. Als bald wird der erkaltete Kolbeninhalt langsam mit 75 g gepulvertem KOH versetzt und sodann im Ölbad langsam auf 150° erhitzt. Der Kolben trägt einen eingeschliffenen Destillationsaufsatz; dessen abwärts gebogenes Abflussrohr führt durch den Hals eines zweiten Destillationskolbens von 50 ml Inhalt und reicht bis nahe auf den Boden der Kugel. Diese ist mit 4-6 g gepulvertem Kaliumhydroxyd beschickt und wird in einem Ölbad auf 150° erhitzt. Das Abflussrohr dieses Destillationskolbens trägt einen nicht zu kurzen Kühlmantel, welchen eisgekühltes Wasser durchfließt. Bei der Destillation erhält man 54 g eines wasserklaren, aminhaltigen Produktes.

a) Isocamphanyl-cyclohexyl-thioharnstoff

Zum Nachweis des Amins nimmt man eine kleine Menge des Destillats und versetzt mit der gleichen Menge Cyclohexyl-isothiocyanat, wobei eine ziemliche Erwärmung des Reaktionsgemisches eintritt. Sodann versetzt man mit etwas Petroläther und saugt den Thioharnstoff ab, der aus Petroläther/Äthanol (1:1) umkristallisiert wird. Der Schmelzpunkt beträgt 174°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem unter 3a aus Isocamphanyl-isothiocyanat und Cyclohexylamin dargestellten Thioharnstoff ergab keine Schmelzpunkterniedrigung.

$$C_{17}H_{30}N_2S \quad \text{Mol.-Gew. } 294.48$$

Analyse: N ber. 9.51%; gef. 9.22%.

b) Isocamphanylamin-chlorhydrat

Eine kleine Menge des Amin enthaltenden Destillats wird in dem 10fachen Volumen absoluten Äther aufgenommen und sodann unter starker Eis/Kochsalz-Kühlung langsam trockener Chlorwasserstoff über die Lösung geleitet. Als bald fällt ein farbloser Niederschlag aus, den man nach einiger Zeit absaugt und mit etwas Äther nachwäscht. Das farblose Pulver lässt sich aus viel Petroläther mit einigen Tropfen Äthanol umkristallisieren und schmilzt dann unter Zersetzung und Verkohlung bei 272°.



Mol.-Gew. 189.74



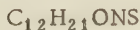
Analyse:	C	H	N
ber.	63.29	10.62	7.38%
gef.	62.98	10.60	7.36%

2) Bildung des Amins aus Isocamphanyl-isothiocyanat, Glykol und Natrium-glykolat.

19.5 g (0.1 Mol) Isocamphanyl-isothiocyanat, 12.4 g (0.2 Mol) Glykol und 4.6 g (0.2 Mol) Natrium lässt man über Nacht stehen und erhitzt sodann 7 Stunden am Rückfluss. Nun wird das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen und das überdestillierte Öl in Methylenchlorid aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird abermals destilliert, wobei man eine wasserklare, basisch reagierende Flüssigkeit erhält. Diese wird im 10fachen Volumen Äther aufgenommen und wie oben beschrieben mit Chlorwasserstoff versetzt. Das ausfallende Chlorhydrat zeigt ebenfalls einen Zersetzungspunkt von 272°.

Analyse: N ber. 7.38%; gef. 7.49%

3) N-Isocamphanyl-thiocarbaminsäure-methylester



Mol.-Gew. 227.36



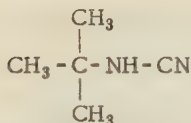
In 100 ml Methanol werden 0.2 g Natrium gelöst, 19.5 g (0.1 Mol) Iso-camphanyl-isothiocyanat zugegeben und das Gemisch 50 Stunden am Rückfluss

erhitzt. Hierauf giesst man das Gemisch in 500 ml Wasser und nimmt das ausfallende Produkt in Methylenchlorid auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert man zunächst das nicht umgesetzte Senföl an der Wasserstrahlpumpe ab und kristallisiert den geringen Rückstand mehrmals aus Petroläther Äthanol um. Ausbeute 2 g (8.8% d.Th.); Fp. 85°.

Analyse: N ber. 6.16%; gef. 6.20%

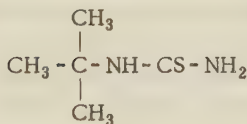
V. tert.-Butylcyanamid

1) tert.-Butylcyanamid



$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$ Mol.-Gew. 98.14

a) tert.-Butylthioharnstoff



$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ Mol.-Gew. 132.22

115 g (1 Mol) tert.-Butylsenföl und 300 ml einer 20proz. wässrigen Ammoniaklösung (3.5 Mol) werden in einer verschlossenen Bierflasche 30 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ausgefallene, feste tert.-Butylthioharnstoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Der Thioharnstoff braucht nicht mehr umkristallisiert werden. Fp. 171-172° (Zers.)

b) tert.-Butylcyanamid

396 g (3 Mol) gut gewaschener, über NaOH im Vakuum getrockneter tert. Butylthioharnstoff werden in eine weithalsige, mit Rührer und Thermometer versehenen 4 Ltr. Flasche gebracht. Dazu gibt man eine Lösung von 370.5 (3.3 Mol) Natriumchlorit und 247.8 ml (3 Mol) 25proz. Ammoniak in 2.4 Ltr. Wasser. Nun werden 600 ml Methylenchlorid und nach Abkühlen der Lösung auf etwa 5 Grad 3 g Kupfer(I)-chlorid hinzugefügt, welche die Oxydation auslösen, wobei sich die anfänglich blaue Lösung allmählich grün färbt. Nach etwa 12 Stunden erreicht

die Temperatur der Lösung einen Höchststand von 20°C, nach weiteren 12 Stunden ist die Reaktion beendet, wobei die Methylenchloridphase gelbbraun erscheint, die wässrige Lösung dagegen hellblau.

Man lässt die Methylenchloridschicht ab und wäscht die wässrige Lösung 3mal mit je 50 ml Methylenchlorid nach. Die vereinigten Methylenchloridphasen werden 3mal mit je 100 ml Wasser gewaschen und das Waschwasser anschließend 2mal mit je 50 ml Methylenchlorid ausgezogen. Nach Trocknen über ge- glühtem Magnesiumsulfat wird das Methylenchlorid bei Normaldruck, das ver- bleibende, dunkelgefärbte tert.-Butyl-cyanamid im Vakuum destilliert, das dabei als gelbes, mit Harnstoff und Schwefel als Trübung verunreinigtes Öl übergeht, und in der mit Eis gekühlten Vorlage erstarrt.

Ausbeute: 267.5 g (91% d.Th.); $K_{p_{0.7}}$ 86°C; Fp. 13°C.

Zur Reinigung des Rohproduktes wird dieses zweimal über Kupferwolle destilliert, wobei sämtlicher fester und gelöster Schwefel als Kupfersulfid zu- rückgehalten wird, was an der Schwärzung der Kupferwolle erkennbar ist. Das Produkt ist wasserklar und analysenrein.

Das tert.-Butylcyanamid ist mischbar mit den gebräuchlichsten Lösungs- mitteln wie Methanol, Äthanol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylchlorid und Benzol, nicht mischbar mit Wasser und Petroläther.

Analyse:	C	H	N
ber.:	61.18	10.27	28.55%
gef.:	61.28	10.33	28.75%

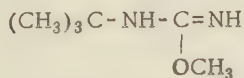
$$n_D^{20} = 1.4252$$

$$d_4^{20} = 0.8828$$

$$\text{Ber. } M_D = 28.707$$

$$\text{Gef. } M_D = 28.439$$

2) O-Methyl-N-tert.-Butyl-isoharnstoff



$$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \quad \text{Mol.-Gew. } 130.19$$

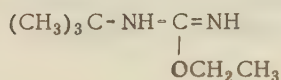
In einer 250 ml Flasche gibt man 24.5 g (0.25 Mol) tert.-Butylcyanamid und 8 g (0.25 Mol) Methanol zusammen und leitet unter guter Eis/Kochsalz-Kühlung 9.1 g (0.25 Mol) mit konz. Schwefelsäure getrockneten Chlorwasserstoff ein. Die Mischung lässt man sodann 24 Stunden stehen, wobei das Reaktionsgemisch

kristallin erstarrt. Dieser Kristallbrei wird in 250 ml (0.5 Mol) 2n Natronlauge unter Eiskühlung eingetragen, wobei er sich unter Rühren löst und der Isoharnstoffäther sich als ölige Schicht abscheidet. Diese wird in 50 ml Äther aufgenommen und die wässrige Phase mit je 50 ml Äther zweimal ausgezogen. Die vereinigten Ätherlösungen werden 12 Stunden über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert, wobei man die Verbindung als farblose Flüssigkeit erhält.

Ausbeute: 16 g (50% d.Th.); $K_{P_{O,8}}$ 43.5°C

Analyse:	C	H	N
ber.:	55.35	10.84	21.52%
gef.:	55.83	10.68	21.28%

3) O-Äthyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff

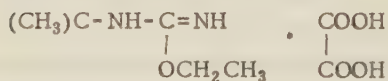


$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ Mol.-Gew. 144.21

In 24.5 g (0.25 Mol) tert. Butylcyanamid und 11.5 g (0.25 Mol) Äthanol werden 9.1 g (0.25 Mol) Chlorwasserstoff eingeleitet, das Chlorhydrat mit 2n Natronlauge zersetzt und das Öl in Äther aufgenommen. Um ein reineres Produkt zu bekommen, wird zunächst das Oxalat hergestellt, indem man die in einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen 250 ml Dreihalskolben befindliche Ätherlösung unter Kühlung portionsweise mit 37.8 g (0.3 Mol) Oxalsäure versetzt. Die gewöhnlich in Äther schwerlösliche Oxalsäure löst sich und nach ungefähr einer Stunde fällt das Oxalat als dicker Niederschlag. Dieser wird abgesaugt, kurz mit Äther gewaschen und, wie oben beschrieben, mit 2n Natronlauge zersetzt. Das in Äther aufgenommene Produkt wird bei geringer Kühlung an der Ölpumpe destilliert und scheidet sich als feste Nadeln in der Vorlage ab.

Ausbeute: 19 g (53% d.Th.); Fp. 50.7°C; $K_{P_{O,9}}$ 53°C

a) O-Äthyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff-oxalat

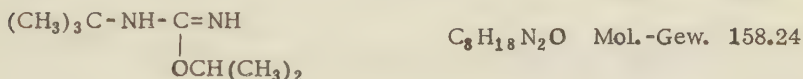


$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ Mol.-Gew. 234.25

Aus 14.4 g (0.1 Mol) Isoharnstoffäther werden 20 g (82% d.Th.) Oxalat erhalten, welches durch Extraktion mit Äther von überschüssiger Oxalsäure befreit werden kann. Nadeln aus Petroläther/Alkohol. Das Oxalat ist in Wasser, sowie Alkohol leicht Löslich. Fp. 114°C (Zers.)

Analyse:	C	H	N
ber.:	46.14	7.75	11.96%
gef.:	45.99	8.15	11.50%

4) O-Isopropyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff



In 24.5 g (0.25 Mol) tert.-Butylcyanamid und 15 g (0.25 Mol) Propanol-(2) werden 9.1 g (0.25 Mol) Chlorwasserstoff eingeleitet, das Chlorhydrat mit 2n Natronlauge zersetzt und das Öl in Äther aufgenommen. Dazu gibt man 37.8 g (0.3 Mol) Oxalsäure, zersetzt das Oxalat mit 2n Natronlauge und destilliert das in Äther aufgenommene Öl, das in der Vorlage in Nadeln erstarrt.

Ausbeute: 32 g (80% d.Th.) Fp. 23.5°C; Kp₁₀ 80.5°C

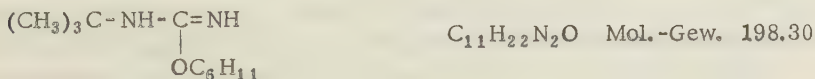
a) O-Isopropyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff-Oxalat



Aus 15.8 g (0.1 Mol) Isoharnstoffäther werden 22 g (88% d.Th.) Oxalat erhalten, das durch 10stündiges Extrahieren mit Äther gereinigt wird. Fp. 117°C (Zers.)

Analyse:	C	H	N
ber.:	48.37	8.12	11.28%
gef.:	48.57	8.22	11.23%

5) O-Cyclohexyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff

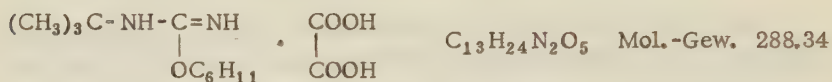


In 24,5 g (0.25 Mol) tert.-Butylcyanamid und 25 g (0.25 Mol) Cyclohexanol werden 9.1 g (0.25 Mol) Chlorwasserstoff eingeleitet, das Chlorhydrat mit 2n Natronlauge zersetzt und das Öl in Äther aufgenommen. Dazu gibt man 37.8 g (0.3 Mol) Oxalsäure, saugt ab, zersetzt mit 2n Natronlauge und destilliert das in Äther aufgenommene Öl, wobei es sich in der Vorlage als festes Produkt farblos abscheidet.

Ausbeute: 45 g (90 % d.Th.) Fp. 70°C; Kp₂ 113°C

Analyse:	C	H	N
ber.:	66.62	11.18	14.13%
gef.:	66.69	11.22	14.06%

a) O-Cyclohexyl-N-tert.-butyl-isoharnstoff-Oxalat

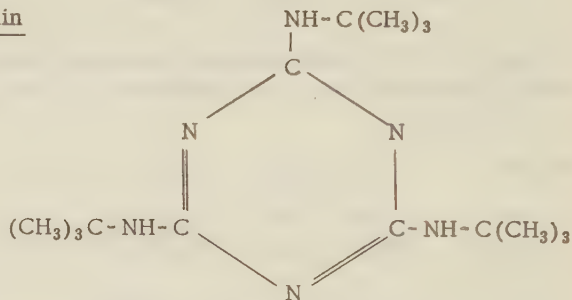


Aus 19.8 g (0.1 Mol) Isoharnstoffäther werden 27 g (81 % d.Th.) Oxalat erhalten, das aus Alkohol/Äther (1:2) umkristallisiert werden kann.
Fp. 150.5°C (Zers.)

Analyse:	C	H	N
ber.:	54.15	8.39	9.72%
gef.:	54.31	8.33	9.48%

6) Tri-tert.-butyl-melamin

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_6$
Mol.-Gew. 294.44



Zu 49 g (0.5 Mol) tert.-Butylcyanamid und 23 g (0.5 Mol) absolutem Äthanol gibt man 1 g (0.01 Mol) Kupfer(I)-chlorid und kocht 5 Stunden auf dem Wasserbad. Gegen Ende dieser Zeit erstarrt das Gemisch. Man saugt ab und kristallisiert

mehrmals aus wenig Petroläther um. Das weisse, kristalline Produkt ist löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Ausbeute: 44 g (90% d.Th.); Fp. 174°C

Analyse:

Molekulargewichtsbestimmung (Rast): ber.. 294; gef. 288

	C	H	N
ber.:	61.18	10.27	28.54%
gef.:	60.87	9.76	28.06%

7) tert.-Butylharnstoff



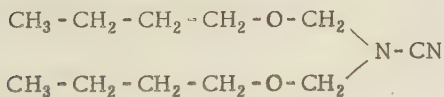
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ Mol.-Gew. 116.16

In 49 g (0.5 Mol) tert.-Butylcyanamid und 16 g (0.5 Mol) Methanol werden 18.25 g (0.5 Mol) Chlorwasserstoff unter Eiskühlung eingeleitet. Das Gemisch erstarrt nach 1 bis 2 Tagen. Das gebildete Chlorhydrat wird nun mit 2n Natronlauge von ungefähr 18° zersetzt, wobei sich sofort ein kristalliner Körper abscheidet, der, wie die Analyse zeigt, tert.-Butylharnstoff darstellt. Umkristallisierbar aus Alkohol/Petroläther.

Ausbeute: 54 g (91.5% d.Th.); Fp. 170°C

Analyse:	C	H	N
ber.:	51.24	10.52	23.91%
gef.:	51.95	10.58	23.36%

8) Di-n-butoxymethyl-cyanamid



$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$

Mol.-Gew. 214.30

10.1 g (0.17 Mol) Mononatriumcyanamid NaHN-CN werden in 100 ml Petroläther suspendiert und mit Eis/Kochsalz bis ungefähr 0°C gekühlt. Sodann wird eine Lösung von 41 g (0.3 Mol) n-Butyl-chlormethyläther in 50 ml Petroläther langsam zugetropft, wobei etwas Erwärmung eintritt. Die Tropfenfolge soll so gehalten werden, dass die Temperatur 10°C nicht übersteigt. Man lässt etwa 5 Stunden stehen, filtriert sodann vom Rückstand ab und extrahiert

letzteren mit Äther. Die vereinigten Petroläther- und Ätherlösungen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels wird an der Wasserstrahlpumpe destilliert, wobei eine farblose, ölige Flüssigkeit übergeht.

Ausbeute: 17 g (26% d.Th.); $K_{P_{12}}$ 161° C

Analyse:	C	H	N
ber.:	61.68	10.28	13.08%
gef.:	61.99	10.34	12.97%

Literaturverzeichnis

- 1) E. Schmidt, W. Striewsky A 560, 225 (1948)
 u. F. Hitzler
- 2) Courtaulds Ltd. E. P. 509 407, E. P. 509 408
- 3) W. Ericks U.S.P. 2 224 421
 U.S.P. 2 274 474
- 4) E. Schmidt, W. Striewsky, A 568, 192 (1950)
 M. Seefelder u. F. Hitzler
- 5) A. W. Hofmann Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1736 (1880)
 M. Berthelot u. S. de Luca A 97, 126 (1856)
 A. Smith u. H. Vixseboxse C 1914/II, 820
 J. Gilles Recueil Trav. chim. Pays-Bas
 39, 332 (1920)
 M. S. Kharasch, E. M. May J. Amer. chem. Soc. 59, 1580 (1937)
 u. F. R. Mayo
 E. Schmidt u. W. Striewsky Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 286 (1940)
 O. Mumm u. H. Richter Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 845 (1940)
- 6) W. Fischer Dissertation München 1955
- 7) H. C. Klöpping u. I. M. van der Recueil Trav. chim. Pays-Bas
 Kerk 70, 949 (1951)
- 8) H. Goldschmidt u. L. Schulhof Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 713 (1886)
- 9) J. v. Braun u. K. Rumpf Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 831 (1902)
- 10) H. Meerwein und K. v. Emster Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1821 (1920)
- 11) L. S. Luskin, A. J. McFaul J. org. Chemistry 21, 1430 (1956)
 u. G. E. Gantert
- 12) R. Riemschneider J. Amer. chem. Soc. 78, 844 (1956)
- 13) J. J. Ritter u. P. P. Minieri J. Amer. chem. Soc. 70, 4045 (1948)
- 14) H. Rupe u. S. Kessler Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4715 (1909)
- 15) K. Alder u. W. Vogt A 564, 117 (1949)
- 16) E. Schmidt u. M. Seefelder A 571, 83 (1951)
- 17) K. Wamsler Dissertation München 1956
- 18) E. Schmidt, E. Kammerl, A 594, 233 (1955)
 D. Ross u. F. Zaller
- 19) J. Kittl Dissertation München 1957
- 20) F. Zetsche, H. E. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1512 (1938)
 H. Overbeck u. W. Nерger
- 21) E. Schmidt u. W. Striewsky Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1292 (1941)
- 22) J. C. Sheehan u. J. J. Hlavka J. org. Chemistry 21, 439 (1956)
- 23) K. v. Auvers u. B. Ottens Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 457 (1924)

- 24) W. A. Roth, F. Eisenlohr u. F. Löwe
Refraktometrisches Hilfsbuch,
Berlin 1952
- 25) H. G. Khorana
F. Lengfeld u. J. Stieglitz
J. Stieglitz
F. B. Dains
Canad. Chem. 32, 230, 265 (1954)
Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 926 (1894)
Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 573 (1895)
J. Amer. chem. Soc. 21, 148 (1899)
A 597, 235 (1956)
- 26) E. Schmidt u. F. Moosmüller
Advanced Organic Chemistry, S.622
- 27) G. W. Wheland
J. Wiley u. Sons, New York 1951
Z. physik. Chem. 79, 129 (1912)
Dissertation München 1953
- 28) F. Eisenlohr
J. Amer. chem. Soc. 47, 1981 (1925)
- 29) F. Moosmüller
Dissertation München 1951
- 30) F. B. Dains, R. Q. Brewster,
J. L. Malm, A. W. Miller,
R. V. Maneval, J. A. Sultzberger
Bull. Soc. chim. France 43, 177 (1928)
- 31) M. Seefelder
Bull. Soc. chim. France (3) 9, 238
(1893)
- 32) F. Franssen
Z. physik. Chem. B 37, 421 (1937)
- 33) M. F. Chancel
Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2785 (1885)
U.S.P. 2 606 932
Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3599 (1902)
U.S.P. 2 331 670
C. R. hebd. Seances Acad. Sci.
126, 907 (1898)
Angew. Chem. 45, 584 (1932)
- 34) L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch
J. Amer. chem. Soc. 61, 1574 (1939)
Dissertation München 1954
- 35) A. W. Hofmann
Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1495 (1899),
Org. Syntheses 34, 67
- 36) N. M. Bortnick
U.S.P. 2 606 932
- 37) L. Kaess u. J. Gruszkiewicz
W. Ericks u. P. McClellan
C. R. hebd. Seances Acad. Sci.
126, 907 (1898)
Angew. Chem. 45, 584 (1932)
- 38) M. Oechsner u. de Coninck
J. Amer. chem. Soc. 61, 1574 (1939)
Dissertation München 1954
- 39) O. Liebknecht
Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1495 (1899),
Org. Syntheses 34, 67
- 40) S. P. Lingo u. H. R. Henze
v. Schilcher
- 41) F. Stieglitz u. R. H. McKee

Lebenslauf

Am 27. November 1929 wurde ich in München als Sohn des Kaufmanns Heinrich Ritter von DÜSEL und seiner Gattin Elsa, geb. Macht, geboren.

Ich besuchte das Maximiliansgymnasium in München und legte dort im Juli 1948 die Reifeprüfung ab.

Mein Studium begann im Sommersemester 1949 an der Universität München. Im Juli 1952 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab, im Mai 1955 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Erich Schmidt mit der Ausführung der Diplomarbeit und vorliegender Dissertation.

